Über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

zu

Freiburg in Baden

von

Karl Theodor Volkmann

aus

Düsseldorf.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Düsseldorf 1908.
Gedruckt bei August Bagel.

Prodekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann

Meinen Eltern.

I.

Einleitung; allgemeiner Teil; Literatur.

Der Einfluß der Temperatur auf physikalische Größen ist im allgemeinen nicht sehr bedeutend. Eine Ausnahme hiervon macht in erster Linie der Dampfdruck. Der Druck des Wasserdampfes wächst z. B. nach Magnus u. Regnault[1]) bei Erhöhung der Temperatur um je 10^0 auf etwa den doppelten Betrag. Das Verhältnis der Drucke von 10 : 10 Grad nimmt ab mit steigender Temperatur.

Dieses Verhalten hat eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Verhalten der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bei wachsender Temperatur.

Zuerst hat van 't Hoff darauf aufmerksam gemacht, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von 10 : 10 Grad ziemlich allgemein zwischen 2 u. 3 liegt. Die Größe $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ nennt man den Temperaturkoeffizienten.

Die Übereinstimmung zwischen Dampfdruck und Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht zufällig. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Konstante proportional der Konzentration; die Konzentration ist Masse in der Volumeneinheit, und diese ist für ausreichend ideale Gase — und nur für diese gilt das Massenwirkungsgesetz — dem Dampfdruck direkt proportional. Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber eine direkte Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz. Die Konstanten k in der Gleichung

$$\frac{dx}{d} = k_1 \left(C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdots \right) - k_2 \left(C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \cdots \right)$$

stehen in naher Beziehung zu den Dampfdrucken.

---

[1]) Magnus u. Regnault. Trav. et Mem. du Bur. intern. I. A. 22. Paris 1881. van 't Hoff 1883. Studien zur chem. Dynamik. 1896. 126 u. f.

Diese Konstanten sind verschieden bezeichnet worden. Van 't Hoff nennt sie Geschwindigkeitskonstanten; Arrhenius schlägt wegen ihrer enormen Abhängigkeit vom speziellen chemischen System und von der Temperatur die Bezeichnung spezifische Reaktionsgeschwindigkeit vor; Ostwald und Nernst nennen die Größe k Geschwindigkeitskoeffizient.

Wir benutzen im folgenden die Bezeichnung von van 't Hoff.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur drückte man bisher allgemein durch den Temperaturkoeffizienten aus.

Das Massenwirkungsgesetz gilt streng genommen nur für ideale Gase; die kinetische Theorie der Flüssigkeiten ist noch nicht imstande, eine Anwendung auf flüssige Systeme allgemein zu gestatten. Van 't Hoff[1]) hat in der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes die Zahl der wirksamen Zusammenstöße proportional der Konzentration gesetzt; dies gilt natürlich nur für den Fall unendlicher Verdünnung. Er[2]) nimmt an, daß praktisch bei $^1/_{10}$ N. Konzentration die Verdünnung hinreichend ist. Zu diesem Schluß führten vermutlich in erster Linie die Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles[3]) über die Bildung von Estern. Diese Autoren arbeiteten in sehr konzentrierten Systemen. Aber sie arbeiteten bei undefinierten Drucken und die Temperaturen schwankten nach ihren eigenen Angaben um 3 Grad und mehr; ihre Angaben gestatten also keine zuverlässige Berechnung der Konstanten, und es ist nicht zu entscheiden, ob sie den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes entsprechen. Die Autoren selbst haben keine Konstanten angegeben.

Die meisten Arbeiten sind mit verdünnteren Lösungen ausgeführt.

Es ist also nicht bekannt, von welcher Konzentration ab das Massenwirkungsgesetz praktisch ungültig wird.

Für den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht, d. h. also die Konstante des Massenwirkungsgesetzes gibt die Thermodynamik die streng gültige Formel:

---

[1]) van 't Hoff. Ber. 10. 669. 1877.

[2]) van 't Hoff. Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie. 1901. I. 191.

[3]) Berthelot u. Péan de St. Gilles. Ann. phys. et chim. (III.) 65. I. 1862. 66. I. 1862. 68. 225. 1863.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{q}{R T^2}$$

K bedeutet die Massenwirkungskonstante, q die Wärmetönung der Reaktion, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Konstante k besteht aus dem Quotienten von zwei Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für Reaktion und Gegenreaktion; also ist

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{d \ln k_1}{d T} - \frac{d \ln k_2}{d T}$$

Die Größe q kann man zerlegen in q_0, d. h. die Wärmetönung bei Null Grad absolut und das Produkt $T\,(s_2 - s_1)$, wenn s_1 und s_2 die spezifischen Wärmen für den Anfang und Endzustand des Systems bedeuten. Es wird also

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{q_0 + (s_2 - s_1) \cdot T}{R T^2}$$

Aus dieser für den Grenzzustand des Gleichgewichts streng gültigen Formel schließt van 't Hoff auf eine analoge Formel für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T}$$

Die spezifischen Wärmen hängen aber nicht in dieser einfachen Weise von der Temperatur ab; es ist also genauer, da die spezifische Wärme

$$c = a + b T + c T^2 + \cdots$$

ist, zu setzen

$$\frac{d \ln k_1}{d T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C + E \cdot T + \cdots$$

Integriert man diese Gleichung, indem man das dritte Glied noch in Betracht zieht, so ist

$$\ln k_1 = -\frac{A}{T} + B \ln T + C T + D.$$

D ist hier Integrationskonstante.

Also ist die Geschwindigkeitskonstante k_1

$$1 \ldots\ldots\ldots k_1 = e^{-\frac{A}{k} + B \ln T + C T + D.}$$

d. h. die Thermodynamik fordert, daß k im Grenzfalle eine

reine Exponentialfunktion der Temperatur ist. Dies ist bisher allgemein angenommen worden.

Van 't Hoff[1]) hat die Formeln, die man für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur aufgestellt hat, zusammengestellt und gezeigt, daß sich alle mit der allgemeinen Formel (I) darstellen lassen. Man hat ein oder mehr Glieder derselben vernachlässigt.

Folgende Formeln sind so aufgestellt:[2]) Sie geben die Versuchsdaten meist ziemlich gut wieder.

Berthelot: $k = a \,.\, b^t$ also $\frac{d \ln k}{dT} = B$,

van 't Hoff: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \qquad k = e^{-\frac{A}{T} + B}$

Hood: $k_t = k\,(1.093)^{t-10}$,

Urech: (1887) $ln\ k = T.\ \ln\ b$,

Spohr: $k = a^y \,.\, a^b$,

Arrhenius: $k = e^{-\frac{A}{T^2}} \qquad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$

Kooy: $k = e^{-\frac{A}{T} + B \ln T + D} \qquad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{A + BT}{T^2}$,

Harcourt u. Esson: $k = e^{B \ln T + D} \qquad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{B}{T}$.

Reine Interpolationsformeln ohne Anlehnung an die von der Thermodynamik gegebene Grenzform benutzten:

Warder: $(a + k)\,(b - t) = c$,

Urech: (1883). $K_{T_m} = x_m T + y_m T^2 + z_m T^3$.

Die von van 't Hoff aufgestellte Form:

$$\left(\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B\right)$$

haben geprüft und brauchbar befunden: Hemptinne, Noyes und Wason, Buchböck, Ley, Urech.

Die Formel von Arrhenius konnten benutzen: Ley, Kooy, Madsen.

Die Übereinstimmung dieser Formeln mit den experimentellen Daten kann leicht zu einer Überschätzung der Formel

[1]) van 't Hoff. 1883. Studien zur chemischen Dynamik. 1896. 127 u. f.

[2]) Siehe das Literaturverzeichnis.

führen. Es sind Interpolationsformeln; und man ist bei einer neuen Untersuchung gezwungen, zunächst festzustellen, welche Form sich dem Gang der Konstanten am besten anschließt.

Es ist bisher auch noch nicht hervorgehoben, daß die van 't Hoffsche Formel $\ln k_1 = CT + D$ noch eine prinzipielle Unvollkommenheit enthält. Sie gilt nur für den Fall, daß der Temperaturkoeffizient selbst von der Temperatur unabhängig ist. Es ist aber von van 't Hoff gezeigt worden, daß der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur fällt. Zwar nahm man allgemein an, daß dies Abnehmen der Koeffizienten sehr langsam vor sich gehe, aber auch dann können sich die Formeln nur über ein kleines Temperaturintervall der Wirklichkeit anschließen.

Derartige Formeln müssen demgemäß auch die Abnahme der Koeffizienten verdecken.

Der Temperaturkoeffizient ist die Größe, die den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante wiedergibt. Dieser Einfluß ist also exakter ausgedrückt durch den Differentialquotienten:

$$\frac{dk}{dT}.$$

Man hat die sehr ungenaue und rohe Darstellung dieses Einflusses durch die Größe $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ gewählt, weil praktisch genauere Bestimmung außerordentlich mühsam sein würde.

Eine viel bessere Einsicht würde die Größe $\frac{k_{t+1}}{k_t}$ gestatten. Zur Kenntnis dieser Größen muss man die Reaktionsgeschwindigkeit von Grad zu Grad bestimmen. Aus diesen Daten läßt sich auch der Einfluß der Temperatur in der einwandfreiesten Weise darstellen durch die Form:

$$\left(\frac{\Delta k}{\Delta T}\right)_{\text{für } \Delta T = 1}.$$

Die Literatur über den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante ist sehr groß.

Ich habe mich bemüht, dieselbe zu sammeln und hoffe, daß mir dies für die wichtigeren Arbeiten gelungen ist.

Fast alle Arbeiten enthalten Angaben, die für meine Betrachtungen zwar von Interesse sind, die sich aber nicht direkt verwerten lassen. Da ich die Berechnungen mit den oben diskutierten Formeln möglichst ausschließen muß, da sie gerade den gesuchten Einfluß verwischen, so kommen nur Angaben in Betracht, die sich auf Versuche von 10 : 10 Grad beziehen und bei denen die Temperatur in einwandfreier Weise konstant blieb.

Ich gebe eine Übersicht von den Arbeiten, die sich mit dem Einfluß der Temperatur auf chemische Reaktionsgeschwindigkeiten befassen, und werde nachher diejenigen besprechen, aus deren Resultaten ich Schlüsse für meine Arbeit ziehen konnte.

Lemoine, Ann. chim. phys. **6**, 448. 1855.
Berthelot u. Péan de St. Gilles, Ann. chim. phys. **66**. 1862.
Boguski, Ber. **9**, 1846. 1876.
Warder, Ber. **14**, 1365. 1881.
Menschutkin, Journ. pr. Ch. **26**, 208. 1882.
Schwab, Rec. de Trav. chim. Pays-Bas **2**, 164. 1883.
F. Urech, Ber. **16**, 762. 1883.
Ostwald, Journ. pr. Ch. **27**, 1. 1883.
Menschutkin, Journ. pr. Ch. **29**, 422. 1884.
„ „ „ „ **29**, 437. 1884.
van 't Hoff, Etudes dyn. chim. 1884.
Hood, philos. Mag. **20**, 185. 1885.
Spohr, Journ. pr. Ch. **32**, 32. 1885.
„ „ „ „ **33**, 265. 1886.
Bevan, Proc. Cambridge Phil. Soc. **5**, 12 u. **5**, 398. 1883 bis 1886.
Reicher, Liebigs Ann. **232**, 211. 1886.
Landolt, Ber. **19**, 1317. 1886.
„ „ **20**, 745. 1887.
Konowalow, ph. Ch. **1**, 64. 1887.
Arrhenius, ph. Ch. **1**, 110. 1887.
Spring, ph. Ch. **1**, 209. 1887.
Spring u. Aubel, ph. Ch. **1**. 465. 1887.
Urech, Ber. **20**, 1836. 1887.
Konowalow, ph. Ch. **2**, 6. 1888.
Spring, ph. Ch. **2**, 13. 1888.
Spohr, ph. Ch. **2**, 195. 1888.
Burkhard, ph. Ch. **2**, 796. 1888.
Sabatier, Compt. rend. **106**, 63. 1889.
Hecht u. Konrad, ph. Ch. **3**, 451.
Arrhenius, ph. Ch. **4**, 227.
Hecht u. Konrad, ph. Ch. **4**, 273.

Konrad u. Bruckner, ph. Ch. 4, 631.
Hecht, Konrad u. Bruckner, ph. Ch. 5, 289. 1890.
Konrad u. Bruckner, ph. Ch. 7, 274. 1891.
„ „ „ ph. Ch. 7, 283.
Clausen, Landwirtschaftliche Jahrbücher 19, 894.
Evans, ph. Ch 7, 350.
Kooy, ph. Ch. 12, 155. 1893.
Bodenstein, ph. Ch. 13, 56. 1894.
Löwenherz, ph. Ch. 15, 389.
Petersen, ph. Ch. 16, 385. 1895.
Menschutkin, ph. Ch. 17, 193.
Ley, ph. Ch. 18, 376.
Tammann, ph. Ch. 18, 433.
Goldschmidt u. Reinders, Ber. 29, 1369. 1896.
Noyes u. Wason, ph. Ch. 22, 210. 1897.
Buchböck, ph. Ch. 23, 156. 1897.
A. M. Kellas, ph. Ch. 24, 221.
Löwenherz, ph. Ch. 29, 401. 1899.
Lumière, Compt. rend. 128, 359—361. 1899.
Lemoine, Compt. rend. 129, 134. 1900.
Madsen, ph. Ch. 36, 290. 1901.
Arndt, ph. Ch. 39, 64.
Mittasch, ph. Ch. 40, 1.
Flemming, ph. Ch. 41, 449. 1902.
Bugarszki, ph. Ch. 42, 545.
Slator, ph. Ch. 45, 5 u. 45, 546. 1903.
Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie. 1904. II. 2.
Smits u. Wolf, ph. Ch. 45, 199.
Arndt, ph. Ch. 45, 571.
Dimroth, Lieb. Ann. d. Ch. 335, 1—112.
Kanitz, Zt. f. Elektrochem. 11, 42. 1905.
Luther u. Weigert, ph. Ch. 51. 297.
„ „ „ „ „ 53. 385.
Matthew A. Hunter, ph. Ch. 53, 441.
Fisser, ph. Ch. 52, 257.
Plotnikow, ph. Ch. 53, 608. 1905.
Goldberg, Zt. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Photochem. 4, 61.
Slator, Journ. chem. Soc. 85, 1286—1304.
„ ph. Ch. 52, 120.
Meyer, Zt. f. Elektrochem. 13, 186.
Bodenstein u. Lind, ph. Ch. 57, 168. 1906.
Martinsen, ph. Ch. 59, 605.
Fränkel, ph. Ch. 60, 202.
Stock, Gomolka u. Heynemann, Ber. 40, 532.

Eine Literaturzusammenstellung gab für z. T. analoge biologische Vorgänge A. Kanitz, Zt. f. Elektrochemie 13, 708.

Unter diesen Arbeiten sind nur wenige, bei denen mehrere zuverlässige Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten von 10 zu 10 Grad vorliegen.

van 't Hoff hat die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dibrombernsteinsäure zu Brommaleinsäure

$$C_4H_2O_4Br_2'' [+ 2H^{\cdot}] = C_4H_2O_4Br' + Br' + [2H^{\cdot}]$$

untersucht. Leider sind die Bestimmungen bei z. T. willkürlich gewählten Temperaturen ausgeführt. Für diese Reaktion scheint die van 't Hoffsche Formel

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \qquad \begin{matrix} A = 0 \\ B = 0.0412 \end{matrix}$$

gut zu stimmen. Wie sehr diese Rechnung aber Änderungen der Koeffizienten mit der Temperatur ausgleicht, zeigt folgende Zusammenstellung:

van 't Hoff hat die Tabelle I aufgestellt. Ich habe nun nach derselben Formel wie van 't Hoff die Konstanten für glatte Temperaturen berechnet, und die Temperaturkoeffizienten dazu gestellt: Tabelle II.

I.

	beobachtet	berechnet
101	0.0138	0.0138
89.4	0.00454	0.00458
80	0.002	0.00188
70.1	0.000734	0.000734
60.2	0.000284	0.000287
50	0.000108	0.000109
40	0.0000375	0.000042
15	0.0000042	0.0000039

II.

	berechnet	
100	0.01253	$\frac{k_{100}}{k_{90}} = 2.58$
90	0.004865	$\frac{k_{90}}{k_{80}} = 2.59$
80	0.00188	$\frac{k_{80}}{k_{70}} = 2.58$
70	0.000728	$\frac{k_{70}}{k_{60}} = 2.58$
60	0.000282	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 2.587$
50	0.000109	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 2.582$
40	0.0000422	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 2.578$
30	0.0000164	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 2.583$
20	0.00000634	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.588$
10	0.00000245	

Man sieht sofort, daß die berechneten Konstanten sich zwar den gefundenen gut anschließen, daß sie aber einen vollkommen

konstanten Temperaturkoeffizienten geben. Aus den experimentell gefundenen Daten für Temperaturen von einem Vielfachen von 10° dagegen erhält man z. B. für

$$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 2.903$$

und für

$$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 2.615.$$

Dieses Abnehmen der Koeffizienten würden wohl auch die anderen Zahlen zeigen, es ist aber verdeckt infolge der willkürlich gewählten Temperaturen.

Ferner hat Schwab gute Messungen von genau 10 zu 10 Grad über die Umwandlungsgeschwindigkeit von chloressigsaurem in glycolsaures Natron zwischen 130° und 70° gemacht.

$$CH_2 . Cl . COO' + OH' = CH_2 . OH . COO' + Cl'$$

Die Reaktion wurde in wässriger Lösung vorgenommen, mußte also ebenso wie die folgende von Schwab untersuchte Reaktion z. T. unter beträchtlichem Druck, z. T. bei gewöhnlichem Druck gemessen werden. Dies zwingt zu einer gewissen Vorsicht bei der Betrachtung der Zahlen. Weiter hat Schwab die Umwandlung von Chloressigsäure in Glycolsäure in wässriger Lösung im gleichen Temperaturintervall untersucht. Die Konstanten sind:

1. Chloressigsaures Natrium.			2. Chloressigsäure.		
	Koeffizienten.			Koeffizienten.	
130°	0.217		130°	0.00237	
		2.535			2.258
120°	0.0857		120°	0.00105	
		2.81			2.285
110°	0.0305		110°	0.000436	
		2.38			2.52
100°	0.0128		100°	0.000137	
		2.56			2.87
90°	0.00499		90°	0.0000603	
		2.52			2.718
80°	0.00198		80°	0.00000222	
		2.408			
70°	0.000822		70°	fehlt.	

Bei dem monochloressigsauren Natron schwanken die Koeffizienten ganz unregelmäßig. Diese Schwankungen lassen sich wohl nur durch Versuchsfehler erklären.

Bei der Umwandlung der freien Chloressigsäure dagegen fallen die Koeffizienten deutlich mit wachsender Temperatur.

Hood[1]) untersuchte die Oxydation von Ferrosulfat mit Kaliumchlorat in schwefelsaurer Lösung:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + K^{\cdot} + ClO_3' = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + K^{\cdot} + ClO_2' + H_2O.$$

und findet:

30°	6.04	2.402
20°	2.51	2.510
10°	1.00	

Noyes und Wason[2]) finden für dieselbe Reaktion in salzsaurer Lösung:

	Konstante	Koeffizienten
50°	2200	2.22
40°	992	2.52
30°	394	2.36
20°	167	2.68
10°	62.4	2.75
0°	22.7	

Hier nimmt also $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ deutlich ab mit wachsendem T.

Bei Ley findet man für die Umlagerung von Anissynaldoximacetat ein deutliches Fallen der Koeffizienten, für Chorbenzsynaldoximacetat dagegen ein Wachsen mit steigender Temperatur. Ein solcher Unterschied im Verhalten von ganz ähnlichen Reaktionen ist in hohem Grade auffallend.

Im allgemeinen tragen die weiteren gemachten Untersuchungen wenig zur Kenntnis des Temperaturkoeffizienten bei; er fällt zum Teil, oder bleibt konstant mit steigender Temperatur. Ein Wachsen ist nicht mehr beobachtet worden.

Man begnügt sich im allgemeinen, festzustellen, daß er in den gewöhnlichen Größenverhältnissen liegt, und man nimmt an, daß er mit wachsender Temperatur sehr allmählich kleiner wird.

Die letztere Annahme ist nie an einer Reaktion geprüft worden. van 't Hoff[3]) macht sie, gestützt auf die Beobachtung

[1]) Hood philos. Mag. 20, 185, 1885.

[2]) Noyes und Wason ph. ch. 22, 210, 1897.

[3]) van 't Hoff. Studien z. chem. Dynamik. 1896. 138.

Kooys,[1]) daß der Temperaturkoeffizient der Zersetzung von Phosphor- und Arsenwasserstoff zwischen 250 und 500 Grad sehr klein, etwa 1.2 ist.

Ebenso findet Hunter[2]) sehr kleine Werte für den Zerfall von Stickoxydul bei 700° bis 900°.

Es ist kein Zweifel, daß der Temperaturkoeffizient im allgemeinen eine fallende Tendenz hat; er nähert sich der Eins. Aber diese Annäherung wird oft schon bei niederer Temperatur erreicht:

Löwenherz[3]) fand z. B. für die Zersetzung der Halogenverbindungen des Benzols zwischen 50° und 125° einen sehr nahe bei Eins liegenden Wert; die Geschwindigkeitskonstante steigt von $1.37 \cdot 10^{-4}$ bei 50° nur auf $12.6 \cdot 10^{-4}$ bei 125°.

Sehr niedrig ist auch der Koeffizient, den Petersen[4]) für die Esterbildung von aliphatischen Methylestern fand.

Eine große Klasse von Reaktionen mit sehr niedrigen Koeffizienten sind die photochemischen. Theoretische Deutung hiervon gibt Trautz.[5]) Das hierher gehörende Material ist von Luther und Goldberg[6]) zusammengestellt.

Lemoine fand für die Reduktion von Eisenchlorid durch Oxalsäure	$c = 1.024$
Lemoine für die Umwandlung von Styrol in Metastyrol	$c = 1.34$
Eder und Valenta für die Reduktion von Quecksilberchlorid mit Oxalsäure	$c = 1.19$
Luther und Weigert für die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen	$c = 1.21$
Lumière für die Bromsilbergelatine	$c = 1.03$
Bevan für Chlorknallgas	$c = 1.21$
Goldberg für Oxydation von Chinin mit Chromsäure	$c = 1.04$

Umgekehrt fand Plotnikow bei tiefern Temperaturen etwa —78° für die Addition von Brom an Äthylen einen sehr hohen Wert: $c = 6 \cdot 2$.

Die sehr hohen Werte, die Tammann[7]), Arrhenius[8]) u. a. für Ferment- und Enzymwirkungen gefunden haben, wird man

[1]) Kooy. Ph. Ch. 12, 155. 1893.

[2]) Hunter. Ph. Ch. 53, 441.

[3]) Löwenherz. Zt. ph. Ch. 15. 389. 1894.

[4]) Petersen, Ph. Ch. 16, 385. 1895.

[5]) Trautz. Z. wiss. Photographie etc. 6, 169—194. 1908.

[6]) Goldberg. Zt. wissensch. Photograph. etc. 4, 61. Angabe aller Zitate. Siehe auch Literaturverzeichnis.

[7]) Tammann. Ph. Ch. 18, 433.

[8]) Arrhenius. Immunochemie. Leipzig 1907. Seite 28 u. f.

zweckmäßig nicht in den Kreis der Betrachtungen ziehen, denn wir wissen über den Mechanismus dieser Reaktionen zu wenig.

Ein reiches Zahlenmaterial hat Arrhenius[2]) hierüber in seinem Buch über Immunochemie zusammengestellt.

Das vorliegende Material beweist nur, daß der Temperaturkoeffizient der bei erreichbaren Temperaturen meßbaren Reaktionen meist zwischen 1 und 4 (6) liegt. Er scheint mit wachsender Temperatur abzunehmen.

Es schien wünschenswert, eine Reihe möglichst zuverlässiger, experimentell gefundener Zahlen aufzustellen.

Die Reaktion muß einfach und ihrer Ordnung nach bekannt sein.

Von einer Gasreaktion mußte wegen der unübersichtlichen Fehler durch Katalyse der Gefäßwände abgesehen werden.

Es blieb somit nur übrig, mit verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Ich wählte die Verseifung von Estern mit Basen; diese Reaktion ist genau untersucht und verläuft ohne Störungen und quantitativ; zudem lassen sich die Komponenten variieren.

Es war meine Aufgabe, in einem möglichst großen Temperatur-Intervall die Reaktion zu untersuchen, um ein möglichst ausgedehntes Zahlenmaterial zu erhalten. Dann mußten Ester und Basen gewechselt werden, um stoffliche Einflüsse zu erkennen. Ebenso mußte die Konzentration variiert werden. Möglichste Genauigkeit der gefundenen Zahlen und Kenntnis der Fehlergrenzen war die wichtigste Aufgabe der experimentellen Untersuchungen.

II.

Experimenteller Teil.

Die Verseifung von Estern mit Basen ist eine Reaktion zweiter Ordnung, wie Warder[1]) gezeigt hat. Sie verläuft ohne Störungen und gut meßbar in geeigneten Konzentrationen und bei genau erreichbaren Temperaturen.

Für bimolekulare Reaktionen gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(A - x)\,(B - x).$$

x bedeutet die zur Zeit t verseifte Menge Ester; A und B bedeuten die Anfangskonzentrationen von Ester und Base.

Da ich stets mit äquimolekularen Mengen gearbeitet habe, um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, ist $A = B$, also

$$\frac{dx}{dt} = k\,(A - x)^2$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$k \cdot t + \text{konst.} = \frac{1}{A - x}$$

Zu Beginn der Reaktion ist $x = o$ und $t = o$; also

$$k\,t = \frac{1}{A} - \frac{1}{A - x.}$$

Die Anfangswerte sind stets mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet. Um diese Fehler zu vermeiden, habe ich die Geschwindigkeitskonstanten von Beobachtung zu Beobachtung berechnet. Die Formel ergibt die Integration der Differentialgleichung zwischen den Grenzen t_2 u. t_1 und x_2 u. x_1:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{A - x_2} - \frac{1}{A - x_1}\right)$$

[1]) Warder. Ber. 14. 1361. 1881.

Die so berechneten Konstanten zeigen zwar im einzelnen größere Schwankungen, aber es werden Fehler im Durchschnittswert leichter vermieden.

Bei der Ausführung der Versuche habe ich mich bemüht, eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen. Besonderen Wert legte ich auch auf die Kenntnis der wirklichen und wahrscheinlichen Fehler.

Die Temperatur wurde in einem großen, etwa 25 Liter fassenden Thermostaten, der mit Filz wohl umkleidet war, konstant gehalten.

Der Regulator für die Gaszufuhr besaß ein etwa 150 cm^3 großes Gefäß mit Toluol; er war sehr empfindlich.

Die Rührung war stark und gleichmäßig; verwandt wurde ein Ostwaldscher Turbinenrührer.

Der Wasserzufluß war ebenfalls automatisch genau reguliert.

An einem Thermometer, das in $^1/_{20}$ Grade geteilt war und an dem die Länge eines Grades auf der Skala etwa 20 mm betrug, so daß sich $^1/_{200}$ Grad noch schätzen ließ, konnte keine Schwankung der Temperatur des Thermostaten bemerkt werden.

Der Thermostat stand in einer dunklen Ecke des Raumes gegen Tageslicht geschützt; das Reaktionsgefäß konnte nur von den Strahlen eines zwei Meter entfernten gedämpften Gasglühlichtbrenners getroffen werden.[1])

Die Thermometer waren in $^1/_{20}$ Grade geteilt. Die Länge eines Grades betrug 2.00 cm; sie wurden vor Beginn der eigentlichen Versuche und nachher mit einem in $^1/_{10}$ Grade geteilten amtlich geeichten Thermometer verglichen. Die Fehler wurden bei der Einstellung des Thermostaten in Rechnung gezogen.

Die Zeit wurde mit einem vorzüglichen Taschen-Chronometrograph gemessen, der Ablesungen von $^1/_5$ Sekunde gestattete. Er brauchte während der Arbeit nicht verstellt zu werden.

Die Büretten waren nach der Vorschrift von Ostwald[2]) selbst geprüft; Kolben und Pipetten waren amtlich geaicht.

[1]) F. Thomas hat nachgewiesen, daß die Esterverseifung eine lichtempfindliche Reaktion ist.

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 1902. S. 136.

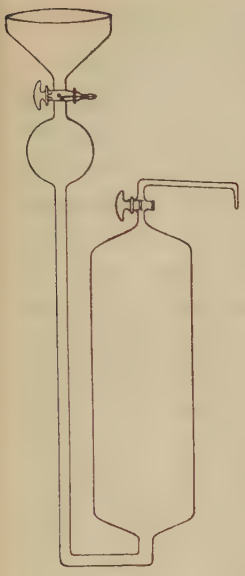

Fig. 1.

Die Reaktionsgefäße (Fig. 1) glichen denen, die Reicher anwandte; das Thermometer wurde fortgelassen, da es bei meiner Anordnung überflüssig wurde. Die Gefäße faßten etwa 520 cm^3; die Pipette war durch Auswägen mit Quecksilber für alle Temperaturen genau geaicht. Sie faßte ca. 25 cm^3.

Sämtliche Lösungen wurden in großen, 6 bis 12 Liter fassenden Flaschen aufbewahrt, die je nach Bedarf mit einer Bürette oder einer Hebevorrichtung versehen waren. Es wurden große Quantitäten von den Lösungen hergestellt; von den Estern etwa jedesmal 6 Liter; von Barytwasser, Natronlauge und Salzsäure je 12 Liter. Als Urtiter diente eine etwa $^1/_{10}$ norm. Salzsäure, deren Titer dreimal durch je drei Chlorsilberbestimmungen zu Beginn, während und am Ende der Arbeit festgestellt und kontrolliert wurde. Es wurde gefunden:

Chlorsilber:	1.	0.7034 g	2.	0 7032	3.	0.7030
		0.7032		0.7030		0.7026
		0.7027		0.7031		0.7029
Durchschn.		0.70315		0.7031		0.70285

Der Titer betrug also bei

1. 980.83
2. 980.75
3. 980.4

Der Titer blieb also innerhalb sehr enger Fehlergrenzen während der Dauer der Arbeit konstant.

Es wurden verwandt: $^1/_5$ $Ba(OH)_2$; $^1/_{10}$ $Ba(OH)_2$ und $^1/_{10}$ $NaOH$-Lösung für die Verseifungen, $^1/_{10}$ und $^1/_{50}$ N. HCl und $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ $Ba(OH)_2$ zum Titrieren. Äthylessigester wurde in $^1/_5$ und $^1/_{10}$ N.-Lösung hergestellt, die übrigen Ester in verschiedenen Konzentrationen, je nach der Löslichkeit.

Die Ester waren von Kahlbaum bezogen; die reinen Präparate wurden dreimal fraktioniert; der Siedepunkt der verwendeten Fraktion war ganz konstant. Von den höheren Homologen des Äthylacetats wurden bei 20° gesättigte Lösungen

hergestellt und diese mit $^1/_3$ Wasser verdünnt. Der Gehalt aller Esterlösungen wurde durch Verseifen bestimmt.

Das Verseifen liefert nur dann quantitative, gut reproduzierbare Resultate, wenn der Ester bei Zimmertemperatur in fest verschlossenem Gefäß mit einem beträchtlichen Überschuß an Base stehen bleibt. Verseifungen bei höheren Temperaturen, z. B. bei 100°, liefern ganz unzuverlässige Werte; selbst bei der sorgfältigsten Kühlung verdampft soviel Ester, daß die Resultate ganz unbrauchbar werden. Es zeigte sich glücklicherweise, daß die Zersetzung der Ester in verdünnten wässrigen Lösungen so langsam vor sich geht, daß durch die 24 Stunden, die die Verseifung der Proben benötigte, keine wesentliche Änderung des Titers der Esterlösung stattfand. Es wurde wöchentlich zweimal von den Esterlösungen, die gerade gebraucht wurden, viermal je 50 cm^3 verseift. Hierdurch blieb die Konzentration völlig ausreichend bekannt.

Erwähnt sei noch nebenbei, daß alle Gefäße, insbesondere die Titriereinrichtung, tagelang mit konzentrierter Kaliumbichromat-Schwefelsäure und mit konzentrierter Salzsäure und mit Wasserdampf behandelt waren.

Die für die Reaktion nötigen Lösungen wurden abgemessen und der Ester mit der berechneten Menge Wasser im Reaktionsgefäß, das Barytwasser in einem Kolben 2 bis 3 Stunden vorgewärmt. Der Kolben, in dem das Barytwasser vorgewärmt wurde, war beim Arbeiten mit niederen Temperaturen mit Paraffin ausgegossen, um den Verlust durch Anhaften an den Gefäßwänden zu vermeiden. Über 30 Grad wurde der Kolben vorher mit der gleichen Barytlösung durchgespült.

Nachdem die Lösungen hinreichend vorgewärmt waren, was gewöhnlich 2 bis 4 Stunden dauerte, wurde das Barytwasser in das Reaktionsgefäß eingefüllt und 20 Sekunden durch eingesaugte kohlensäurefreie Luft gründlich gerührt. Unmittelbar darauf wurde die erste Probe entnommen. Nach einiger Übung war ich imstande, alle 20 Sekunden eine Probe zu entnehmen, obwohl bei der Füllung der Pipette mit Quecksilber stets die Luft mit einer durch das Hahnküken eingeführten Glaskapillare abgesaugt werden mußte. Meist genügte es, die Proben höchstens alle 30 Sekunden zu entnehmen.

Bei den langsam verlaufenden Verseifungen konnten bis zu drei Reaktionsgefäße zugleich bedient werden.

Die Proben wurden in einem Erlenmeyer, der mit einer bekannten überschüssigen Menge Salzsäure beschickt war, aufgefangen und möglichst bald mit Barytwasser von entsprechender Verdünnung und Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Bei den Verseifungen mit $^1/_{100}$ N.-Konzentrationen wurde auch mit $^1/_{100}$ N.-Lösungen titriert; bei den höheren Konzentrationen wurde erst eine zur Neutralisation noch nicht genügende Menge $^1/_{20}$ oder $^1/_{50}$ N.-Barytwassers zugesetzt und mit $^1/_{100}$ N.-Barytwasser die Titration zu Ende geführt.

Ausführung.

Zuerst wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung von Äthylacetat in $^1/_{100}$ N.-Lösung von Null bis 60 Grad bestimmt. Ich erhielt jedesmal eine Reihe von 20 Beobachtungen.

Bei den ersten 26 Versuchsreihen [1]) stellte ich mit neuen Esterlösungen Kontrollversuche an. Diese Reihen stimmen aber innerhalb der zu erwartenden Fehler so genau, daß ich später von Kontrollversuchen absah.

Die Ergebnisse meiner Versuche habe ich in den Tabellen am Schluß der Arbeit zusammengestellt. In allen Tabellen ist die Konzentration in $^1/_{10}$ N. angegeben. Die Zeit wird wie gebräuchlich in Minuten berechnet.

Die gefundenen Konstanten werden ferner in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt durch die Kurven auf Fig. 2 und 3.

Im Text gebe ich nun die gefundenen Durchschnittswerte der Konstanten und die daraus folgenden Koeffizienten an. Die unterstrichenen Zahlen sind nicht streng zuverlässig; die vorletzte unsichere Stelle wird um kaum mehr als eine Einheit falsch sein.

Für die Verseifung von Äthylacetat $^1/_{100}$ N. mit Barytwasser ergab sich:

[1]) Die Versuchsreihen werden nicht genau in der Reihenfolge wiedergegeben, in der sie angestellt wurden.

	Konstante	Koeffizient
0°	408. 10^{-5}	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.96$
10°	800 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.042$
20°	1634 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.90$
30°	3105 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.75$
40°	5430 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.60$
50°	8688 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.45$
60°	12580 „	

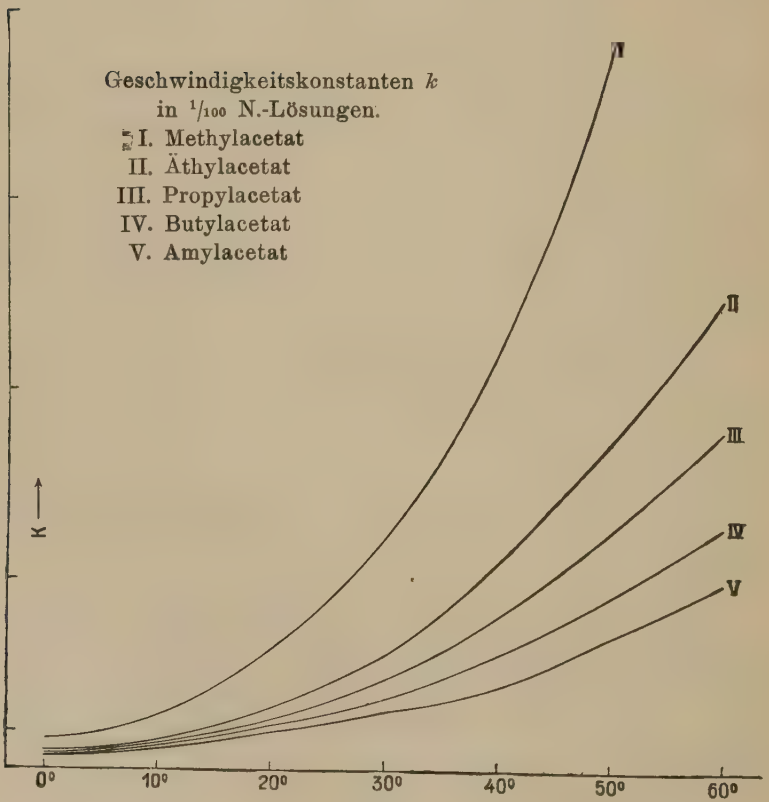

Fig. 2.

Die Temperaturkoeffizienten nehmen also stark ab; sie sind in viel höherem Maße abhängig von der Temperatur, als bisher vermutet wurde.

Außerordentlich auffallend aber erschien das Maximum des Koeffizienten bei $\frac{k_{20}}{k_{10}}$. Es lag nahe, diese Erscheinung auf Versuchsfehler zurückzuführen. Ich prüfte deshalb zunächst die Temperatur des Thermostaten für 10 und 20 Grad sorgfältig nach und verwandte ein zweites amtlich geeichtes Thermometer. Das Resultat bei den Kontrollversuchen war dasselbe.

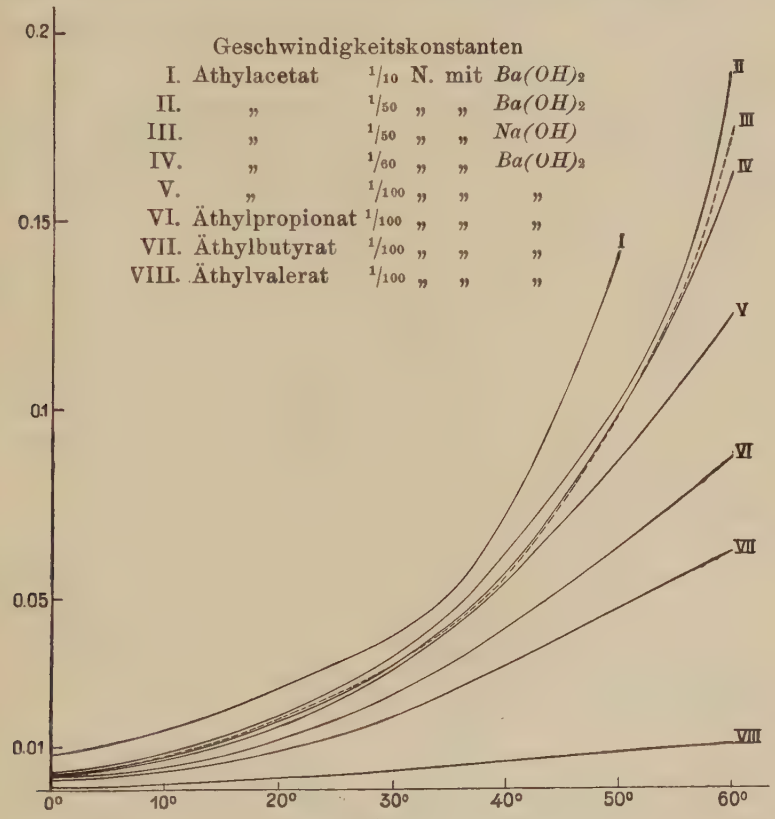

Fig. 3.

In der Unsicherheit der letzten (unterstrichenen) Stellen kann diese merkwürdige Erscheinung auch nicht ihren Grund haben; die Fehlergrenze für die Geschwindigkeitskonstante ist dafür wohl zu niedrig und die Erscheinung tritt, wie man im weiteren Verlauf sehen wird, dafür zu regelmäßig wieder auf.

Die Gleichförmigkeit im Fallen der Temperaturkoeffizienten kehrt nicht immer wieder; sie beruht auf Zufall; denn hier

genügen schon Änderungen der Konstanten innerhalb der Fehlergrenzen, um die Regelmäßigkeit der Abnahme der Koeffizienten zu stören.

Trägt man die Geschwindigkeitskonstanten auf der Ordinate, die Temperaturen auf der Abscisse ab, so bekommt man eine Kurve (Fig. 2), die offenbar einer exponentiellen Funktion der Temperatur für k entspricht.

Den Verlauf der Temperaturkoeffizienten zeigt die stark überhöhte Kurve auf Fig. 4.

Ich hoffte, durch Variation der Konzentrationen der Reaktionslösungen etwas Klarheit über diesen sehr merkwürdigen Verlauf der Koeffizienten zu schaffen und verseifte eine $^1/_{60}$ und eine $^1/_{50}$ N.-Lösung genau wie vorher.

Die Ergebnisse aus den Tabellen sind für $^1/_{60}$ N.-Konzentration:

0°	$420 . 10^{-5}$	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.978$
10°	830 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.17$
20°	1800 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.80$
30°	3240 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.76$
40°	5670 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.75$
50°	9920 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.759$
60°	17450 „	

und für $^1/_{50}$ N.

0°	$425 . 10^{-5}$	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.982$
10°	843 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.219$
20°	1869 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.85$
30°	3457 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.81$
40°	6250 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.846$
50°	1150 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.88$
60°	2160 „	

Die Geschwindigkeitskonstanten sind größer, aber nicht um denselben Betrag bei verschiedenen Temperaturen. Auch steigen sie offenbar nicht einfach proportional der Konzentration. Auf der Zusammenstellung Tabelle XIV kommt dies deutlicher zum Ausdruck.

Auffallend ist, daß aber auch die Temperaturkoeffizienten größer sind. Sie fallen viel weniger mit steigender Temperatur, ja, sie scheinen von 40° ab zu wachsen. Das erste starke Maximum bei $\frac{k_{t+20}}{k_{t+10}}$ erscheint bei wachsender Konzentration stärker; außerdem strebt der Koeffizient bei höherer Konzentration anscheinend einem zweiten Maximum zu, dessen Lage sich leider nicht ermitteln läßt.

Diese verwickelten Verhältnisse werden so unklar, weil die Größe $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ nur ein roher Durchschnittswert ist, der uns nur einen ungenauen Überblick über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Wir sehen nur, daß ein Maximum der Beschleunigung in der Nähe, wahrscheinlich unterhalb von 20 Grad liegt.

Das Ansteigen des Temperaturkoeffizienten oberhalb 40 Grad bei Konzentrationen von $^1/_{60}$ N. und höher kehrt regelmäßig wieder. Der Temperaturkoeffizient ist also nicht nur eine Funktion der Temperatur, wie bisher angenommen wurde; es spielen noch andere wichtige Faktoren eine Rolle.

Die Kurven auf Fig. 2 und 4 geben eine graphische Darstellung über den Verlauf der Konstanten und Koeffizienten.

Die Untersuchung wurde dann mit $^1/_{10}$ N.-Lösungen fortgesetzt. Ich ging zum Teil von Lösungen aus, die ein wenig stärker als $^1/_5$ N. waren. Da aber besonders bei höheren Temperaturen die Verluste an Ester durch Verdampfen zu groß wurden, fügte ich bei einer zweiten Reihe von Versuchen zu einer im Reaktionsgefäß vorgewärmten $^1/_{10}$ N.-Barytlösung die berechnete Menge nicht vorgewärmten reinen Esters. Die Fehler, die durch geringe Abkühlung entstehen, können sich nur in den ersten Zahlen geltend machen.

Ich habe im ganzen vier verschiedene Versuchsserien von 0 bis 50° (60°), also etwa 28 Reihen ausgeführt; das Resultat

war immer das gleiche: die „Konstanten“ schwanken stark und nehmen beträchtlich ab mit fortschreitender Reaktion.

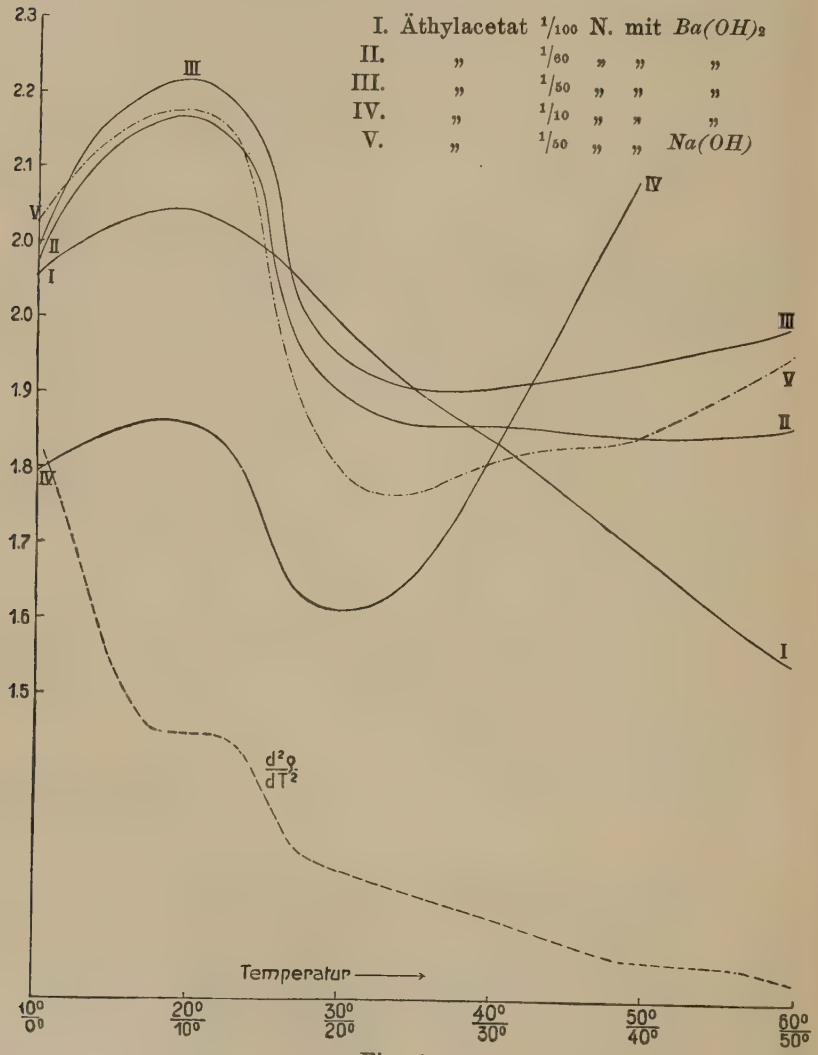

Fig. 4.

Versuche, Gleichungen für Reaktionen höherer Ordnung anzuwenden, führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Es bleibt nur noch die Erklärung übrig, daß hier die erlaubte Grenze für verdünnte Lösungen schon stark überschritten

ist. Van 't Hoff[1]) gibt an, daß $^1/_{10}$ N.-Lösungen praktisch als hinreichend verdünnte Lösungen gelten können. Hier gilt diese Regel offenbar nicht mehr.

Die Durchschnittswerte für $^1/_{10}$ N.-Lösungen zeigen aber doch noch ungefähr denselben Verlauf für Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und der Koeffizienten von der Temperatur. Das erste Maximum wird weniger hervorstechend, das Ansteigen über 40° wird deutlicher.

Die Temperaturkoeffizienten sind viel niedriger. Die Zusammenstellung auf Tabelle XVI und die Kurven zeigen dies deutlich. Für Äthylacetat $^1/_{10}$ N. fand ich:

0°	902 5 . 10^{-5}		$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.70$
10°	1536	„	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 1.758$
20°	2694	„	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.515$
30°	4070	„	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.709$
40°	7293	„	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 2.094$
50°	15250	„	

Die Werte von 60° werden so ungenau, daß ich sie fortließ. Das Gleichgewicht war schon nach vier Minuten erreicht.

Diese Daten sind selbstverständlich nicht genau und zuverlässig. Sie geben wohl nur den ungefähren Verlauf der Kurve; man darf aber keine Schlüsse daraus ziehen.

Nur darauf scheinen mir die Ergebnisse hinzudeuten, daß das Ansteigen der Koeffizienten oberhalb vierzig Grad durch die Konzentration bedingt ist.

Die Kurven auf Fig. 4 lassen diese Vermutung als wahrscheinlich erscheinen. Das Maximum bei $\frac{k_{20}}{k_{10}}$ wird dadurch nicht erklärt.

Ich habe darnach untersucht, ob die Base, die die Verseifung bewirkt, einen Einfluß auf den Koeffizienten hat. Den Einfluß derselben auf die Geschwindigkeitskonstanten haben ja

[1]) Van 't Hoff. Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie I. 191.

schon viele Forscher untersucht. Reicher[1]) z. B. verseifte schon mit *NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$* und *$(NH_4)OH$*, allerdings nur bei einer Temperatur. Da der Einfluß der Basen auf die Verseifung vorwiegend auf einer Wirkung der *OH*-Ionen beruht, so ist die Einwirkung ungefähr proportional der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Ich konnte mich daher mit der Untersuchung einer Base begnügen; brachte sie nichts wesentlich Neues zutage, so ist kaum anzunehmen, daß andere Basen einen wesentlich anderen Einfluß ausüben.

Ich verseifte Äthylessigester in $^1/_{50}$ N.-Konzentration mit Natronlauge.

Die Zusammenstellung der Konstanten und Koeffizienten (cf. auch Tabelle XVI) ist:

0°	$435 . 10^{-5}$	$\frac{k_{10}}{k_0} = 2.028$
10°	881.25 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.18$
20°	192.2,5 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.73$
30°	3275.0 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.712$
40°	5600 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.75$
50°	10000 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.855$
60°	18550 „	

Die Kurven (Fig. 2 und 4) zeigen, daß im allgemeinen der Einfluß der Temperatur auf die untersuchten Größen der gleiche ist.

Bei 0 bis 20 Grad liegen die Konstanten wenig höher als bei der Verseifung mit Barytwasser; bei den höheren Temperaturen dagegen werden sie etwas niedriger; ein geringer Einfluß der verseifenden Base auf die Konstanten ist also vorhanden. Der Einfluß ist sehr gering, aber zu regelmäßig und zu groß, um sich durch Versuchsfehler erklären zu lassen.

Die Temperaturkoeffizienten verlaufen den früheren Zahlen analog. Das Maximum ist nicht so ausgeprägt, aber deutlich. Auch hier steigen die Koeffizienten bei den höheren Temperaturen.

[1]) Reicher. Lieb. Ann. 228, 257.

Diese Reihen sind die Ergebnisse der letzten Untersuchungen, die bei höheren Konzentrationen als $^1/_{100}$ N. vorgenommen wurden. Ich möchte deshalb hier einen kurzen Hinweis einschieben. Es ist Seite 26 u. 27 sehr wahrscheinlich gemacht, daß für $^1/_{10}$ N.-Lösungen die Gesetze für verdünnte Lösungen nicht mehr gelten. Ich glaube ferner vermuten zu können, daß das allmähliche Wachsen der Temperaturkoeffizienten oberhalb 40° bei Konzentrationen von $^1/_{60}$ und höher auch auf Fehlern infolge zu hoher Konzentration beruht. Darnach würden sich diese Fehler in dem Verlauf des Koeffizienten bei steigender Temperatur weit eher zeigen als in der Unstimmigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. Daraus müßte allerdings folgen, daß wenigstens bei diesem System erst Lösungen von etwa $^1/_{75}$ N. den Gesetzen über verdünnte Lösungen vollständig gehorchen.

Es blieb nun noch übrig, den Einfluß der Ester zu untersuchen. Die auftretenden Gesetzmäßigkeiten schienen hier besonders interessant. Ich untersuchte deshalb mehrere Ester, besonders höhere Homologe, in der Hoffnung, hier mit der Temperatur höher gehen zu können. Dies gelang leider nicht, die Fehler wurden selbst bei den am höchsten siedenden Estern, z. B. Äthylvalerat (135°) und Amylacetat (140°) infolge Verdampfung des Esters über 60° zu groß. Bei der längeren Dauer dieser Versuchsreihen muß der Verlust natürlich groß werden.

Untersucht wurden:

Methylacetat	$^1/_{50}$ u. $^1/_{100}$
Propylacetat	$^1/_{100}$
Butylacetat	$^1/_{100}$
iso-Amylacetat	$^1/_{100}$
Äthylpropionat	$^1/_{100}$
Äthylbutyrat	$^1/_{100}$
Äthylvalerat	$^1/_{100}$.

Amylvalerat konnte nicht mehr untersucht werden, da sich dieser Ester in Wasser zu wenig löst; man kann $^1/_{100}$ N.-Lösungen desselben bei Zimmertemperatur nicht herstellen.

Vergeblich versucht habe ich auch die Verseifung der Ameisensäureester vom Methyl-, Äthyl- und Iso-Amylalkohol. Bei der Verseifung des Methylformiats bei 0 Grad zeigte sich, daß der Ester sofort quantitativ verseift ist.

Da ich bei diesem Ester wegen seines niedrigen Siedepunkts (32.5°) nur drei Konstante, also 2 Koeffizienten hätte bestimmen können, untersuchte ich den Grund dieses Verhaltens nicht weiter, sondern verseifte Äthylformiat in $^1/_{100}$ N.-Konzentration mit Barytwasser. Der erste Versuch wurde bei 20 Grad angestellt; nach 30 Sekunden war der Ester quantitativ verseift. Ich ging mit der Temperatur auf 0 Grad herunter; auch hier stellte sich das Gleichgewicht momentan ein.

Da dies Ausnahmeverhalten der Ameisensäureester bisher unbekannt geblieben ist, untersuchte ich noch Amylformiat bei 0 Grad; auch bei ihm war das Gleichgewicht in unmeßbar kurzer Zeit erreicht.

Es handelt sich also um eine allgemeine Eigenschaft der Ameisensäureester. Vermutlich steht sie in Zusammenhang mit der Tatsache, daß Natriumformiat eine wesentlich größere Leitfähigkeit besitzt[1]) als die Natriumsalze der höheren Fettsäuren.

Vielleicht sind auch Ameisensäureester in wässriger Lösung stärker dissoziiert. Messungen hierüber liegen meines Wissens nicht vor.

Bei den Versuchen mit Methylacetat konnte ich nur bis 50° gehen, da der Ester bei 57.5° siedet. Der Wert bei 60 Grad in der folgenden Tabelle ist durch graphische Extrapolation gefunden und der Vollständigkeit halber angefügt.

Es ist für Methylacetat $^1/_{50}$.

0°	836 . 10^{-5}	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.89$
10°	1580 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.35$
20°	3708 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.985$
30°	8110 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.958$
40°	15880 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.90$
50°	30170 „	

[1]) Ostwald. Physik. Chemie 2. 840. 1888.

und für Methylacetat $^1/_{100}$.

0°	758 . 10^{-5}	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.85$
10°	143 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.26$
20°	323 „	$\frac{k_{30}}{k_{10}} = 1.875$
30°	609 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.817$
40°	1105 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.75$
50°	1924 „	$\left(\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.471.\right)$
60°	(283) „	

Die Konstanten sind fast doppelt so groß wie die für Äthylacetat. Dies steht im vollen Einklang mit den Ergebnissen Menschutkins[1]), der die Bildungsgeschwindigkeit der Ester aus ihren Komponenten untersuchte. Die Anfangsgeschwindigkeit, d. h. die in der ersten Stunde gebildete Menge ist für Methylacetat außergewöhnlich hoch.

Ebenso findet Reicher[2]) für die Verseifung von

Methylacetat	$k = 3.459$
Äthylacetat	$k = 2.307$
Propylacetat	$k = 1.902$
Butylacetat	$k = 1.618$
Amylacetat	$k = 1.645$

also für Methylacetat auch einen sehr hohen Wert.

Der Einfluß der Konzentration auf die Konstanten ist sehr deutlich; er wächst mit steigender Temperatur.

Dagegen stehen die Temperaturkoeffizienten denen von Äthylacetat sehr nahe. Das Maximum für $\frac{k_{20}}{k_{10}}$ ist noch schärfer.

Die Koeffizienten für $^1/_{50}$ N.-Konzentration steigen nicht mehr zwischen 30 bis 50 Grad; aber sie fallen so wenig, daß man mit Bestimmtheit annehmen darf, daß sie bei nur wenig gesteigerter Konzentration das merkwürdige Wachsen zeigen.

Daraus geht hervor, daß die Grenze für die Gültigkeit der Gesetze für verdünnte Lösungen in hohem Grade vom Stoff abhängt.

---

[1]) Menschutkin, Lieb. Ann. 195, 334. 1879.

[2]) Reicher, Lieb. Ann. 228, 257. 1885.

Die Essigester der drei höheren Alkohole haben folgende Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturkoeffizienten:

Propylacetat:

0°	405 . 10 $^{-5}$	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.63$
10°	660 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.00$
20°	1320 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.81$
30°	2400 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.701$
40°	4080 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.555$
50°	6320 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.43$
60°	9037 „	

Butylacetat:

0°	401 . 10 $^{-5}$	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.51$
10°	605,5 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 1.862$
20°	1127 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.69$
30°	1903 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.609$
40°	3060 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.50$
50°	4585 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.41$
60°	6460 „	

Amylacetat:

0°	398,8 . 10 $^{-5}$	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.414$
10°	563,8 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 1.75$
20°	986 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.605$
30°	1582 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.525$
40°	2417 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.45$
50°	3500 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.40$
60°	4940 „	

Die Konstanten nehmen natürlich mit wachsendem Molekulargewicht ab. Diese Differenz von Ester zu Ester wird mit steigender Temperatur viel größer. Dies veranschaulicht Fig. 3 und 5 und folgende Zusammenstellung:

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
Propylacetat	0.00405	0.00660	0.0132	0.0240	0.0408	0.0632	0.09037
	0.00004	0.000545	0.00193	0.00497	0.0102	0.01735	0.02877
Butylacetat	0.00401	0.006055	0.01127	0.01903	0.0306	0.04585	0.0646
	0.000012	0.000717	0.00141	0.00421	0.0643	0.01085	0.0152
Amylacetat	0.003988	0.005638	0.00986	0.01582	0.02417	0.0350	0.0494

Die Temperaturkoeffizienten nehmen ebenfalls mit wachsendem Molekulargewicht ab. Jedoch wird die Differenz der Zahlen von Ester zu Ester kleiner. Nur der Methylessigester, der sich überhaupt der Gesetzmäßigkeit der höheren Essigester nicht gut anschließt, macht eine Ausnahme.

Alle zeigen das Maximum bei $\frac{k_{20}}{k_{10}}$ in augenfälliger Weise.

Es folgte nun die Untersuchung über den Einfluß des Säureradikals auf die Änderung der Koeffizienten bei wachsender Temperatur.

Schon Warder und Menschutkin haben gezeigt, daß das Kation auf die Größe der Geschwindigkeitskonstante einen größeren Einfluß ausübt als das Alkoholradikal. Untersuchungen über die Koeffizienten wurden nicht gemacht.

Die Ausnahmestellung der Ameisensäureester wurde schon besprochen.

Zur Untersuchung kamen ferner Äthylpropionat, Äthylbutyrat, Äthylisovalerat.

Die gefundenen Konstanten und Koeffizienten sind:

für Äthylpropionat:

0°	372.5 . 10^{-5}	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.715$
10°	639 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.02$
20°	1290 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.905$
30°	2458 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.74$
40°	4275 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.49$
50°	6360 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.38$
60°	8785 „	

für Äthylbutyrat:

0°	283 . 10^{-5}	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.70$
10°	481 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 2.015$
20°	969 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.88$
30°	1870 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.74$
40°	3240 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.405$
50°	4740 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.329$
60°	6295 „	

für Äthylvalerat:

0°	82.8 . 10^{-5}	$\frac{k_{10}}{k_0} = 1.68$
10°	139 „	$\frac{k_{20}}{k_{10}} = 1.89$
20°	262.2 „	$\frac{k_{30}}{k_{20}} = 1.64$
30°	425 „	$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 1.53$
40°	650 „	$\frac{k_{50}}{k_{40}} = 1.40$
50°	910 „	$\frac{k_{60}}{k_{50}} = 1.31$
60°	1192 „	

Bei den Äthylestern der drei höheren Fettsäuren fallen also die Konstanten, wie zu erwarten war, viel stärker mit dem

wachsenden Molekulargewicht des Säureradikals als bei den Essigestern verschiedener Alkohole.

Bei den Temperaturkoeffizienten ist umgekehrt der Einfluß

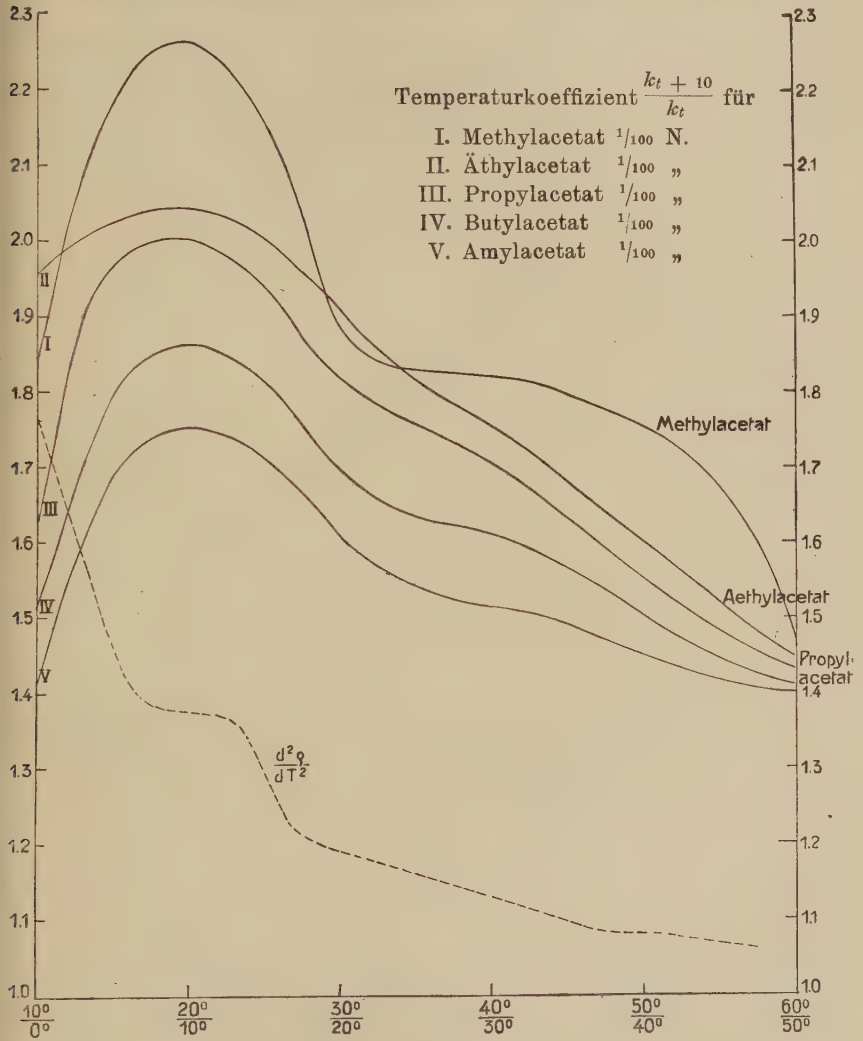

Fig. 5.

des Säureradikals viel geringer als der des Alkohols. Dies tritt auf der Übersichtstabelle XIV deutlich zutage.

Das Maximum für $\frac{k_t + 10}{k_t}$ kehrt regelmäßig wieder. Den

Verlauf der Konstanten und Koeffizienten stellen die Kurven auf Fig. 3 und 6 dar.

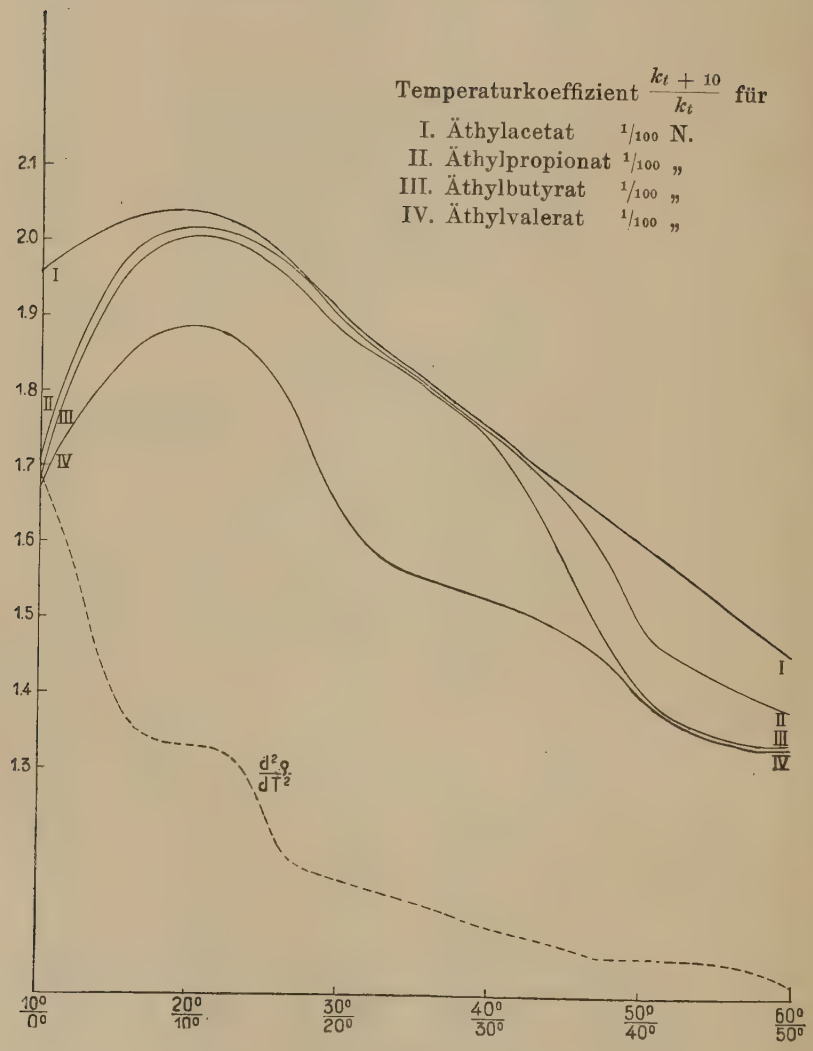

Fig. 6.

Ich habe bei Methyl- und Äthylacetat und Äthylpropionat durch sorgfältige graphische Interpolation die Geschwindigkeitskonstanten von 0° bis 60° von Grad zu Grad festgestellt

und erhielt so die Größen $\frac{k_{t+1}}{k_t}$ und $\frac{\Delta k}{\Delta T}_{\Delta = 1}$. Diese Größen zeigen den nämlichen Verlauf wie $\frac{k_{t+10}}{k_t}$. Um einen zuverlässigen Einblick in die Verhältnisse dieser exakteren Größen zu tun, wäre die außerordentlich mühsame experimentelle Feststellung von k für jeden einzelnen Grad oder doch kleinere Temperaturintervalle nötig.

III.

Versuch einer mathematischen Formulierung.

Bei der Abfassung dieses Teils ist mir Herr Dr. Trautz behilflich gewesen; er hat mich auch auf die Beziehung zur inneren Reibung aufmerksam gemacht.

Es ist im ersten Teil Seite 7 gezeigt worden, daß die Thermodynamik, ableitend vom Grenzfall des Gleichgewichts, für die Geschwindigkeitskonstante eine Exponentialfunktion fordert. Das experimentell mit möglichster Genauigkeit gefundene Zahlenmaterial zeigt eine Kurve mit einem ausgeprägten Maximum. Es läßt sich also nur durch eine Exponentialfunktion mit einer Differenz als Exponent darstellen.

Die aus der Thermodynamik hergeleitete Formel

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C + \cdots$$

$$k_2 = C^{\frac{-A}{T} + B \ln T + CT + \ldots + D}$$

genügt zwar formal, setzt aber Abnormitäten in der Dampfdruckkurve des Hydroxylions voraus. Da letztere sich ganz unserer Beobachtung entzieht, so erhebt sich die Frage nach einer prüfbaren Deutung des Maximums.

Es ist nun die Aufgabe, dies ohne Widerspruch mit der Thermodynamik auszuführen.

Sie gibt nur Angaben über die Gleichgewichte; sie läßt also zu, daß in der Gleichung für die Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = \left[\left(e^{\frac{-A}{T} + B \ln T + \ldots} \right)_1 C_a^m \cdot C_B^n - \left(e^{\frac{-A}{T} \cdots} \right)_2 C_c^o \cdot C_d^p \ldots . \right]$$

noch ein Faktor hinzutritt, der für Reaktion und Gegenreaktion symmetrisch gebaut ist und sich für das Gleichgewicht heraushebt.

Über diesen Faktor ist bisher nichts bekannt; er kann in erster Linie eine Funktion des inaktiven Mediums, der Temperatur und in beschränktem Maße der Konzentration sein.

Weitere Schlüsse läßt die Thermodynamik nicht zu.

Es bleibt also nur übrig, auf rein empirischem Wege vorzugehen, um eine Erklärung für das gefundene Material zu finden.

Einen Einfluß auf den Faktor könnte die Natur des Stoffes haben; diese müßte sich in den Dampfdrucken äußern; die Dampfdrucke sind Exponentialfunktionen der Temperatur; sie sollen also zur Erklärung für den Faktor nicht allein herangezogen werden.

Von den Einflüssen, die sich auf das Gleichgewicht geltend machen, könnte in Betracht kommen 1. die Dissoziation; über die Dissoziation der Esterlösungen ist nichts bekannt, eine Prüfung also unmöglich; 2. die Dielektrizitätskonstante; über die Abhängigkeit von der Temperatur derselben für das Wasser ist wenig bekannt; sie fällt mit wachsender Temperatur gleichmäßig.

Auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann wirken: 1. die Dichte; dieselbe zeigt das Maximum bei 4° und ein Minimum bei 40°; sie kann also nicht zur Erklärung dienen. 2. Die spezifische Wärme wächst regelmäßig. 3. Die innere Reibung des Wassers. Auf die Möglichkeit dieser Beziehung wies schon van 't Hoff hin. Die innere Reibung ρ fällt mit wachsender Temperatur. $\frac{d\ \rho}{d\ T}$ zeigt bei 10° bis 20° eine Unregelmäßigkeit, die für $\frac{d^2\ \rho}{d\ T^2}$ beträchtlich wird. Um die Möglichkeit dieser Beziehung deutlich zu machen, habe ich $\frac{d^2\ \rho}{d\ T^2}$ in die Kurvenblätter mit eingezeichnet.

Wir haben dann versucht, die Geschwindigkeitskonstante k mit der inneren Reibung in rechnerische Beziehung zu setzen.

Es gilt $\frac{dx}{dt} = k_1 \,.\, \mathrm{C} \ldots . - k_2 \,.\, \mathrm{C} \ldots .$

hieraus folgt für $k = a\ (p_1 \,.\, p_2 \ldots) \,.\, F.$

p_1 und p_2 sind Dampfdrucke, F der Faktor und a eine Konstante für die Reaktion, die jetzt aber unabhängig von der Temperatur ist.

Unsere Reaktionen finden statt zwischen dem Estermolekül und dem Hydroxylion; p_1 ist also der Dampfdruck des Esters, p_2 der des Hydroxyl-Ions. Der Dampfdruck von Ionen ist unbekannt. Es ist möglich, daß das Maximum auf eine Unregelmäßigkeit in der Dampfdruckkurve des Hydroxylions zurückgeht. Aber dieser ist nicht meßbar und daher ist jede Beziehung zu meßbaren Größen zur Erklärung vorzuziehen; um so mehr, wenn sie widerspruchsfrei solche Faktoren in die kinetischen Gleichungen einführt, die trotz ihres notorischen Einflusses bisher darin nicht vorkamen.

Der Ausdruck für $a = \frac{k_{T+10}}{k_T} \cdot \frac{(p_1 \cdot p_2)_T}{(p_1 \cdot p_2)_{T+10}} \cdot \frac{F_T}{F_{T+10}}$ wird also voraussichtlich keine Konstante geben, sondern a wird im allgemeinen in abgeschwächtem Maße denselben Verlauf zeigen wie $\frac{F_T}{F_{T+10}}$. Solange man Angaben über den Dampfdruck von OH', also p_2 nicht besitzt, muß es also genügen, durch die Wahl von F, das notwendig eine physikalische Bedeutung haben muß, den Verlauf von $C^1 = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ rechnerisch so weit festzulegen, daß der zweite Differentialquotient von $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ nach T dem Vorzeichen nach im allgemeinen wiedergegeben wird; man muß also voraussagen können, wann $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ steigt, fällt oder Maxima und Minima aufweist.

Diese Möglichkeit hat man, wenn man die innere Reibung des Wassers ρ in folgender Form einführt:

$$F = b \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}.$$

In unserem Fall bleibt die Gegenreaktion außer Betracht; es kann also a und b zu einer Konstanten a_1 vereinigt werden; daraus folgt

$$k = a_1 \cdot p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}.$$

Es ist nun möglich, daß F noch einen Faktor enthält, der zwar von der Temperatur abhängt, jedoch so, daß der Quotient für ein und dasselbe System bei verschiedenen Temperaturen konstant ist. Dieser Faktor ist also eine Funktion des Stoffes.

Es ergab sich, daß in unserem Falle ein solcher Faktor existiert. Daher wird der Temperaturkoeffizient

$$c = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T+10}}{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T}} \cdot a.$$

Wir konnten diese Formel für den Temperaturkoeffizienten nur an den Estern prüfen, für die Bestimmungen über die Dampfdrucke vorliegen; dies sind: Methylacetat, Äthylacetat, Propylacetat, Äthylpropionat.

Die Geschwindigkeitskonstanten kann man mit der Formel nicht berechnen, obwohl sie der Form nach gegeben sind, da der Fehler durch Einführung eines falschen Wertes für p_2 nicht klein wird.

Ich gebe nun eine Zusammenstellung der nach der Formel

$$c^1 = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \cdot \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T+10}}{\left(p_1 \cdot p_2 \cdot \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T}} \cdot a$$

berechneten und der beobachteten Zahlen für die Temperaturkoeffizienten.

	Methylacetat		Äthylacetat		Propylacetat		Äthylpropionat	
$\frac{k_t + 10}{k_T}$	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
$^{10}/_{0}$	1.85	2.03	1.96	1.972	1.63	1.915	1.715	1.920
$^{20}/_{10}$	2.26	2.10	2.04	2.017	2.00	1.97	2.02	1.925
$^{30}/_{20}$	1.875	1.872	1.900	1.797	1.81	1.75	1.905	1.732
$^{40}/_{30}$	1.817	1.783	1.75	1.681	1.701	1.627	1.74	1.60
$^{50}/_{40}$	1.75	1.65	1.60	1.621	1.55	1.587	1.49	1.55
$^{60}/_{50}$			1.45	1.593	1.43	1.482	1.38	1.50
	$a = 0.797$		$a = 0.728$		$a = 0.666$		$a = 0.666$	

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist nicht immer genau. Aber es ist bemerkenswert, daß die Werte stets dieselbe Tendenz im Steigen und Fallen haben.

Die Proportionalitätskonstante a muß sich in zwei symmetrische Teile zerlegen lassen, da der ganze Ausdruck aus zwei genau entsprechenden Teilen stammt. Sie kann nicht additiv sein, sonst wäre sie unzerlegbar; als gleicher Faktor kann sie nicht auftreten, sonst würde sie sich herausheben; es bleibt somit als einfachste mögliche eine exponentiale Form, etwa

$$a = \frac{a_1^{T+10}}{a_1^{T}}$$

Da a durch die auftretende Dampfdruckdepression entstanden sein kann, so wäre es ein Korrektionsglied für p_1 und p_2; diese Deutung wird gestützt durch die Möglichkeit, daß eine einfache Form grade eine exponentiale analog den Dampfdrucken ist.

Eine andere Formulierung des Einflusses der inneren Reibung erwies sich nicht als zweckmäßig. Ich habe den Temperaturkoeffizienten auch mit $\frac{d\rho}{dT}$ selbst und mit der dritten Wurzel aus diesem Differentialquotienten zu berechnen versucht; die Ergebnisse kamen den experimentellen Daten viel weniger nah. So fand ich z. B. für Äthylpropionat:

$\frac{k_{T+10}}{k_T}$	gefunden	ber. $c = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt[3]{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T+10}}{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt[3]{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T}}$	ber. $c = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \frac{d\rho}{dT}\right)_{T+10}}{\left(p_1 \cdot p_2 \frac{d\rho}{dT}\right)_{T}}$
$^{10}/_{0}$	1.715	2.322	2.232
$^{20}/_{10}$	2.02	1.87	2.48
$^{30}/_{20}$	1.905	1.91	1.89
$^{40}/_{30}$	1.74	1.60	2.03
$^{50}/_{40}$	1.49	1.44	2.04
$^{60}/_{50}$	1.38	1.28	2.095

Ebenso wie hier liegen auch bei den anderen Estern die Maxima an anderen Punkten wie bei den beobachteten Zahlen, sofern man die letzte Berechnung anwendet.

Die Formulierung $c = \frac{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}\right)_{T+10}}{\left(p_1 \cdot p_2 \sqrt{\frac{d\rho}{dT}}\right)_T}$ stimmt einigermaßen mit den Versuchsdaten; sie gibt die gefundene Lage des Maximums, das Steigen und Fallen der Kurve wieder, was ohne die Größe $\sqrt{\frac{d\rho}{dT}}$ unmöglich sein dürfte.

Das gefundene Zahlenmaterial ist aber viel zu gering, um eine Verallgemeinerung dieser empirischen Formel zu gestatten.

In den Tabellen steht in der ersten Kolumne die Reaktionsdauer ausgedrückt in Minuten, in der zweiten die bei der Rücktitration der überschüssigen Säure verbrauchte Menge Barytwasser in ccm $^1/_{10}$ N. ausgedrückt; in der dritten Kolumne steht die Größe $^1/A—x$, in der vierten endlich die Geschwindigkeitskonstante. Die Zahl B ist der Titerwert der zur Neutralisation der Proben angewandten Säuremenge in $^1/_{10}$ N.

I. Äthylacetat $^1/_{100}$ mit $Ba(OH)_2$.

Null $B = 5.730$ $B = 4.66$

0.5	3.470	0.4430	0.00400	1	2.48	0.4585	0.0045
1.0	3.482	445	400	2	2.50	4630	45
1.5	3.491	447	400	3	2.52	4675	45
2.0	3.502	449	400	4	2.54	4720	40
3	3.522	453	400	5	2.56	4760	40
4	3.544	457	400	7	2.593	4840	30
5	3.562	461	400	10	2.632	4930	34
6	3.579	465	400	16	2.712	5104	40
8	3.612	473	410	26	2.854	5504	41
10	3.650	4812	410	36	2.970	5914	42
15	3.739	5017	410	50	3.193	6802	44
20	3.816	5222	400	72	3.371	7770	42
25	3.884	5420	42	90	3.475	8446	412
30	3.951	563	42	110	3.592	9370	410
35	4.018	584	42	130	3.678	1.019	41
40	4.077	605	40	160	3.785	1.142	42
45	4.130	625	42	190	3.871	1.268	400
50	4.181	646	40	220	3.939	1.388	410
55	4.229	666	42	250	3.999	1.511	410
60	4.275	687		280	4.063	1.674	
			0.00407				0.00409.33

10^0 $B = 5.731$ $B = 4.66$

0.5	3.635	0.4780	0.0084	1	2.345	0.4320	0.0082
1	3.642	4821	80	2	2.388	4402	80
1.5	3.672	4861	78	3	2.428	4482	78
2	3.689	4900	70	4	2.467	4560	80
2.5	3.700	4935	70	5	2.501	4640	80
3	3.720	4970	80	6	2.540	472	80
4	3.750	5051	80	8	2.610	488	79
5	3.780	5130	80	10	2.672	5038	84
10	3.921	553	82	15	2.820	5440	78
15	4.045	594	84	20	2.944	583	80
20	4.159	636	70	25	3.054	623	82
25	4.240	671	84	30	3.152	664	83
30	4.328	713	72	40	3.320	747	81
35	4.393	749	80	50	3.451	828	82
40	4.466	7904	72	60	3.562	912	83
45	4.520	8270	80	90	3.800	1.161	84
50	4.577	867	86	120	3.953	413	85
55	4.631	910	84	150	4.060	668	82
60	4.680	952	80	180	4.138	914	80
75	4.840	1.072		240	4.242	2.394	
			0.00788				0.00812

I. Äthylacetat $^1/_{100}$ mit $Ba(OH)_2$.

20°	$B = 5.730$				$B = 4.66$		
1	3.633	0.477	0.0156	1	2.621	0.4910	0.0160
1.5	3.664	4848	160	2	2.688	507	157
2	3.700	4928	158	3	2.747	5227	161
2.5	3.734	5007	158	4	2.801	5388	158
3	3.760	5086	156	6	2.905	5704	157
3 5	3.795	5164	158	8	2.998	6018	159
4	3.820	5243	159	10	3.080	6336	162
5	3.879	5402	155	15	3 260	7145	166
6	3.930	5557	156	20	3.407	7975	167
7	3.980	5713	157	25	3.526	8810	170
8	4.027	5870	160	30	3.625	966	172
9	4.071	6030	161	35	3.709	1.052	174
10	4.113	6191	160	40	3.781	1.139	174
12	4.194	6511	160	45	3.844	1.226	175
14	4.267	6831	160	50	3.946	1.401	173
16	4.330	7150	170	60	4.025	1.574	180
18	4.396	7490	160	80	4.143	1.934	170
20	4 450	7810	170	100	4 220	2.274	1705
25	4.577	8660	170	120	4.2775	2.615	170
30	4.679	9510		150	4.340	3.125	
			0.0160				0.0168

30°	$B = 5.7305$				$B = 4.66$		
0.5	3 524	0.4532	0.0302	1	2.605	0.4871	0.0303
1	3.591	4683	300	2	2.728	5174	307
1.5	3.657	4833	304	3	2 832	5481	306
2	3.713	4985	302	4	2.930	5787	310
2.5	3.781	5136	306	5	3.019	6097	311
3	3.838	5289	308	6	3.100	6408	312
3.5	3.891	5443	310	8	3.238	7032	318
4	3 941	5598	308	10	3.355	7668	310
4.5	3.991	5752	310	15	3.576	9220	310
5	4.039	5907	315	20	3.730	1.077	312
6	4.121	6212	314	25	3.849	1.233	308
7	4.199	6526	317	30	3.939	1.387	308
8	4.280	6843	318	35	4.011	1.541	310
9	4.333	7161	316	40	4.068	1.676	312
10	4.392	7479	310	45	4.115	1.832	314
12	4.496	8099	316	50	4.157	1.989	316
14	4.584	8731	317	60	4.226	2 305	313
16	4.623	9265	310	70	4.278	2.618	315
18	4.719	9885	310	80	4.318	2.933	315
20	4.779	1.0505		90	4.352	3.248	
			0.0310				0.0311

I. Äthylacetat $^1/_{100}$ mit $Ba(OH)_2$.

40°

$B = 4.5844$

1	2.472	0.4740	0.0540
1.5	2.586	501	540
2	2.687	528	54
2.5	2.784	555	56
3	2.866	583	52
3.5	2.943	609	54
4	3.012	636	54
4.5	3.074	663	54
5	3.134	690	54
6	3.240	744	55
7	3.333	799	57
8	3.415	856	53
9	3.484	909	52
10	3.544	961	53
11	3.599	1.014	54
12	3.647	1.068	56
13	3.695	1.124	55
14	3.734	1 179	55
15	3.774	1.234	55
16	3.808	1.289	
			0.0544

$B = 3.728$

1	1.653	0.4830	0.0540
1.5	1.767	5100	540
2	1.866	5370	540
2.5	1.955	5640	538
3	2.037	5909	538
3.5	2.108	6178	540
4	2.175	6448	539
5	2.296	6987	541
6	2.398	7528	542
8	2.568	8612	544
10	2.697	9700	540
12	2.806	1.0780	540
14	2.884	1.1860	545
16	2.956	1.2950	542
20	3.067	1.512	544
25	3.168	1.784	544
30	3.240	2.056	547
40	3.344	2.6020	545
50	3.548	3.148	547
60	3.958	3.695	
			0.0542

50°

$B = 4.5844$

0.5	2.399	0.457	0.086
1	2.584	500	86
1.5	2.743	543	86
2	2.876	586	88
2.5	2.995	630	86
3	3.096	673	86
3.5	3.186	716	86
4	3.265	759	88
4.5	3.339	803	86
5	4.402	846	88
5.5	4.461	890	86
6	4.512	933	84
6.5	4.558	0.975	88
7	4.601	1.019	87
8	4.679	1.106	88
9	4.747	1.194	88
10	4.804	1.282	88
11	4.854	1.370	87
12	4.898	1.457	88
13	4.937	1.545	
			0.08686

$B = 4.66$

1	2.348	0.4324	0.0874
1.5	2.560	0.4761	0.876
2	2.735	5199	872
2.5	2.885	5635	870
3	3.011	6070	868
3.5	3.101	6504	874
4	3.219	6941	872
4.5	3.303	7377	870
5	3.347	7612	868
6	3.494	8580	869
7	3.611	0.9549	867
8	3.700	1.0416	865
9	3.730	1.0781	864
10	3.801	1.1645	863
12	3.911	1.3370	865
14	3.998	1.510	870
16	4.076	1.6840	869
18	4.121	1.8580	867
20	4.168	2.0314	868
25	4.255	2.466	
			0.0869

I. Äthylacetat $^1/_{100}$ mit $Ba(OH)_2$.

60°	$B = 2.2922$				$B = 1.864$		
0.5	0.262	0.493	0.124	1	0.087	0.563	0.126
1	492	556	122	1.5	0.266	626	124
1.5	672	617	124	2	413	688	126
2	820	679	122	2.5	533	751	122
2.5	941	740	128	3	633	812	128
3	1.048	804	124	3.5	723	876	130
3.5	1.138	866	124	4	822	941	132
4	1.213	928	126	4.5	870	1.007	136
4.5	1.283	991	124	5	934	1.075	134
5	1.342	1.053	120	5.5	989	1.142	130
5.5	1.393	1.113	128	6	1.035	1.207	128
6	1.442	1.177	126	6.5	1.078	1.271	124
6.5	1.486	1.240	122	7	1.114	1.333	124
7	1.523	1.301	122	7.5	1.150	1.395	128
7.5	1.558	1.362	fehlt	8	1.179	1.459	127
8	fehlt	fehlt	128	9	1.233	1.586	125
8.5	1.621	1.490	124	10	1.244	1.611	126
9	1.648	1.552	125	11	1.288	1.737	124
10	1 696	1.677	123	12	1.327	1.861	123
12	1.737	1.800		13	1.360	1.984	
			0.1244				0.1272

II. Äthylacetat $^1/_{60}$ mit $(BaOH)_2$.

Null	$B = 4.66$			Null	$B = 5.730$		
1	0.868	0.2639	0.0044	1	2.11	0.2748	0.0040
2	0.936	2683	42	2	2.145	2788	39
3	0.990	2725	44	3	2.192	2827	41
4	1.050	2769	43	4	2.248	2868	38
5	1.110	2812	40	6	2.333	2944	40
6	1.153	2852	45	8	2.422	3024	41
8	1.26	2942	44	10	2.51	3105	42
10	1.36	3052	44	20	2.895	3525	42
15	1 52	3252	42	30	3.195	3949	41
20	1.77	3460	40	40	3.433	4359	40
25	1.926	3660	42	50	3.63	4760	43
30	2.079	387	44	60	3.80	519	44
35	2 212	409	40	70	3.952	563	42
40	2.325	429	38	80	4.077	605	45
45	2.424	448	40	100	4.290	695	44
50	2.520	468	40	120	4.451	783	42
60	2.690	508	41	150	4.63	909	45
70	2.839	549	42	180	4.773	1.044	42
80	2.968	591	42	210	4.875	1.170	42
90	3.180	633		240	4.958	1.296	
			0.0042				0.0042

II. Äthylacetat $^1/_{60}$.

10°	$B = 5.730$			20°	$B = 5.730$		
2	2.08	0.274	0.0070	1	2.17	0.281	0.017
4	2.26	288	80	2	2.37	2980	18
6	2.44	304	90	3	2.552	3150	19
8	2.61	322	80	4	2.74	3340	18
10	2.77	338	90	5	2.81	3520	19
12	2.92	356	80	6	3.032	3719	16
14	3.04	372	95	7	3.148	3870	17
16	3.17	391	80	8	3.25	4040	16
18	3.27	407	85	9	3.29	4100	17
20	3.37	424	75	10	3.389	4270	22
22	3.45	439	80	11	3.50	449	19
24	3.53	455	90	12	3.59	468	20
26	3.612	473	85	13	3.68	488	21
28	3.69	490	80	14	3.76	508	16
30	3.745	504	80	15	3.82	524	16
32	3.800	518	85	16	3.878	540	17
34	3.86	535	82	17	3.936	557	18
36	3.919	5.514	88	18	3.990	575	19
38	3.97	568	85	19	4.045	594	18
40	4.02	585		20	4.098	612	
			0.00830				0.0180

30°	$B = 5.730$			30°	$B = 5.730$		
1	1.60	0.242	0.030	1	2.28	0.2900	0.0255
2	2 05	272	30	2	2.56	3155	265
3	2.414	302	37	3	2.81	3420	300
4	2.70	336	37	4	3.04	3720	300
5	3.05	373	32	5	3.24	4020	310
6	3.26	405	30	6	3.42	4330	340
7	3.43	435	37	7	3 59	4670	330
8	3.61	472	33	8	3.73	5000	380
9	3.75	505	36	9	3.87	5380	405
10	3.88	541	41	10	4.00	5785	355
11	4.01	582	35	11	4.10	6140	360
12	4.11	617	33	12	4.19	6500	300
13	4.19	650	30	13	4.26	680	300
14	4.26	680	30	14	4.32	710	290
15	4.32	710	25	15	4.377	739	320
16	4.37	735	29	16	4.431	771	325
17	4.42	764	31	17	4.485	8 35	312
18	4.47	795	37	23	4.53	8347	320
19	4.52	832	35	29	4.578	8667	317
20	4.578	867		35	4.617	8984	
			0.0329				0.0319

II. Äthylacetat $^1/_{60}$.

40°	$B = 5.730$			50°	$B = 5.730$		
0.5	2.189	0.279	0.060	0.5	2.25	0.2870	0.100
1	2.49	309	56	1	2.77	338	98
1.5	2.762	337	54	1.5	3.22	397	100
2	2.98	364	54	2	3.49	447	100
2.5	3.17	391	60	2.5	3.716	497	100
3	3.353	421	58	3	3 90	547	98
3.5	3.508	450	56	3.5	4.052	596	102
4	3.634	478	54	4	4.183	647	100
4.5	3.750	505	56	4.5	4.295	697	100
5	3.852	533	57	5	4 39	747	96
6	4.034	590	60	5.5	4.471	795	98
7	4.19	650	59	6	4.545	844	99
8	4.319	709	61	7	4.67	943	97
9	4.43	770	58	8	4.768	1.040	98
10	4.521	828	55	9	4.85	1.138	99
12	4.663	938	57	10	4.92	1.237	100
15	4.83	1.110	56	15	5.155	1.740	102
20	5.028	1.38	52	20	5.285	2.25	100
25	5 12	1.64	54	25	5.353	2.65	98
30	5.206	1.91		30	5.4120	3.14	
			0.0567				0.0992

60°	$B = 5.730$		
0.5	2.291	0.291	0.176
1	3.09	379	178
1.5	3 591	468	174
2	3.930	555	176
2.5	4.174	643	176
3	4 361	731	178
3.5	4.510	820	176
4	4.629	908	174
4.5	4.725	995	172
5	4.805	1.081	180
5.5	4.876	1.171	168
6	4.933	1.255	170
6.5	4.984	1.340	172
7	5.018	1.426	178
7.5	5.070	1.515	176
8	5.106	1.603	180
8 5	5.140	1.693	168
9	5.167	1.777	170
9.5	5.193	1.862	174
10	5.217	1.949	
			0.1745

III. Äthylacetat $^1/_{50}$.

Null $B = 5.100$

1	0.250	0.2061	0.0045
2	350	2106	45
3	450	2151	42
4	540	2193	43
5	620	2236	40
6	700	2276	44
8	880	2364	42
10	1.015	2448	43
20	1.062	2878	42
30	1.081	3300	42
40	1.410	372	42
50	2.680	414	43
60	2.914	457	43
90	3.395	586	45
120	3.750	741	41
150	3.941	864	40
180	4.072	984	41
210	4.196	1.107	42
240	4.289	1.233	42
270	4.369	1.359	

$k_0 = 0.00424$

10^0 $B = 4.66$

0.5	0.440	0.2371	0.0086
1	0.519	2414	82
1.5	595	2455	84
2	655	2497	85
3	788	2582	83
4	904	2665	85
5	1.020	2750	84
6	1.107	2834	82
7	1.227	2916	85
8	1.324	3001	87
9	1.436	3088	86
10	1.505	3174	85
12	1.675	3344	82
14	1.810	3506	84
16	1.938	3674	83
18	2 052	3834	83
20	2.160	4000	82
25	2.395	4410	84
30	2.63	483	84
40	2.897	567	

$k_{10^0} = 0.00840$

10^0 $B = 5.120$

1	0.960	0.240	0.0085
2	1.095	2485	83
3	1.227	2568	86
4	1.345	2654	85
6	1.580	2824	85
8	1.799	2994	85
10	1.960	3164	84
15	2.332	3586	82
21	2.617	3997	82
25	2.853	4408	84
30	3.048	4830	84
40	3.357	567	83
50	3.581	650	85
60	3.779	735	84
90	4.108	987	86
120	4.316	1.245	85
150	4.454	1.500	86
180	4.551	1.758	86
210	4.624	2.016	0.0087
240	4.680	2.277	

$k_{10^0} = 0.00870$

20^0 $B = 5.766$

1	1.241	0.2212	0.0188
2	1.596	0.2400	185
3	1.901	2585	185
4	2.153	277	190
5	2.386	296	199
6	2.599	3159	208
7	2.795	3367	193
8	2.960	356	182
9	3.096	3742	188
10	3.222	3930	183
12	3.438	4296	162
14	3.604	4620	175
16	3.754	4970	180
18	3.988	563	190
20	4.104	601	190
26	4.326	715	197
30	4.540	7938	195
35	4.645	8913	180
40	4.747	9813	0.0189
45	4.832	1.0718	

$k_{20^0} = 0.01879$

III. Äthylacetat $^1/_{50}$.

20°	$B = 5.120$			30°	$B = 5.120$		
1	0.860	0.2347	0.0192	1.306	0.2355	1	0.034
2	1.179	2539	185	1.77	2525	1.5	302
3	1.448	2724	184	1.99	2676	2	328
4	1.683	2908	185	2.213	2840	2.5	360
6	2.064	3278	185	2.422	302	3	320
8	2.380	3649	185	2.60	320	3.5	356
10	2.735	4019	180	2.76	334	4	374
15	3.087	4920	182	2.901	3538	4.5	340
20	3.403	583	185	3.046	3725	5	305
30	3.810	768	186	3.160	3895	5.5	335
40	4.071	954	190	3.347	420	6.5	325
50	4.161	1.044	191	3.525	4535	7.5	32
60	4.202	1.235	188	3.670	486	8.5	32
70	4.413	1.423	189	3.797	518	9.5	34
80	4.500	1.612	190	3.912	550	10.5	34
90	4.565	1.802	188	4.345	722	15.5	37
100	4.618	1.990	185	4.612	894	20.5	360
110	4.66	2.175	187	4.802	1.079	25.5	41
120	4.696	2.362	0.0186	4.925	1.284	30.5	40
130	4.728	2.548		5.057	1.484	35.5	
			0.01865				0.03445

30°	$B = 5.120$			40°			
1	1.51	0.2767	0.0345	0.5	1.705	0.293	
2	1.902	3112	350	1	2.02	323	0.060
3	2.232	3462	335	1.5	2.295	354	62
4	2.483	3797	345	2	2.52	385	61
5	2.70	4140	340	2.5	2.719	416	62
6	2.885	4480	3340	3	2.88	446	60
7	3.040	4814	323	4	3.14	505	59
8	3.17	5137	320	5	3.359	568	63
9	8.289	5457	336	6	3.63	629	61
10	3.391	5790	350	7	3.675	691	62
12	3.578	649	34	8	3.798	756	65
15	3.789	751	345	9	3.90	819	63
20	4.077	958	355	10	4.10	981	62
30	4.359	1.313	360	12	4.215	1.107	63
40	4.521	1.670	370	14	4.31	1.235	64
50	4.629	2.040	382	16	4.50	1.535	65
60	4.708	2.422	365	20	4.56	1.787	63
70	4.762	2.787	370	25	4.64	2.080	64
80	4.806	3.157	347	30	4.704	2.40	64
90	4.834	3.504		40	4.79	3.035	63
			0.0346				0.0625

III. Äthylacetat $^1/_{50}$.

50°				50°			
0.5	2.181	0.2794		0.5	2.488	0.3055	
1	2.654	0.3218	0.105	1	3.011	3635	0.116
1.5	3.142	0.3810	1184	1.5	3.386	420	113
2	3.476	0 437	112	2	3.692	483	126
2.5	3 738	0.4928	1116	2 5	3.936	546	126
3	3.954	0.5518	118	3	4.130	612	132
3.5	4.124	0.609	114	3.5	4.289	677	130
4	4.249	0.659	100	4	4.408	737	120
4.5	4.346	0.704	90	4.5	4.510	797	120
5	4.436	0.752	96	5	4.601	859	124
5.5	4.522	0.804	104	5.5	4.677	919	120
6	4.603	0.860	112	6	4.755	990	122
6.5	4.675	0.917	114	6.5	4.813	1.050	120
7	4 738	0.974	114	7	4.868	1.113	126
7.5	4.789	1.024	100	7.5	4.908	1.166	106
8	4.828	1.079	110	8	4.953	1.230	120
10	4.996	1.299	110	8.5	4 985	1.290	120
12	5.100	1 511	106	9	5.019	1.350	120
14	5.186	1.727	108	9.5	5.050	1.410	120
16	5.251	1.943	108	10	5.080	1.470	120
			0.108				0.122

Zwei weitere Reihen hatten ergeben: 0.114, 0.1145.

60°	$B = 3.728$			60°			
0.5	1.168	0.391	0.198	0.5	1.317	0.3600	0.216
1	1 687	490	202	1	1.957	4680	216
1.5	2.036	591	200	1.5	2.360	576	218
2	2 279	691	212	2	2.637	685	220
2.5	2.473	797	208	2.5	2.839	795	222
3	2.618	901	206	3	2.995	906	224
3.5	2.732	1.004	212	3.5	3.124	1.018	228
4	2.828	1.100	210	4	3.213	1.132	228
4.5	2.905	1.215	214	4.5	3.294	1.246	226
5	2.973	1.324	216	5	3.361	1.359	230
5.5	3.029	1.432	220	5.5	3.418	1.474	222
6	3.079	1.542	222	6	3.466	1.585	224
6.5	3.123	1.653	218	6.5	3.507	1 697	220
7	3.161	1.762	216	7	3.543	1.807	222
7.5	3.193	1.870	202	7.5	3.575	1.917	222
8	3.221	1.971	216	8	3.604	2.028	218
8.5	3.274	2.079	210	8.5	3.629	2.137	228
9	3.270	2.184	204	9	3.689	2 451	216
9.5	3.290	2 286	204	9.5	3.706	2.559	226
10	3.310	2.388		10	3.757	2.672	
			0.210				0.222

IV. Äthylacetat $^1/_{50}$ mit *Na(OH)*.

Null.	$B = 5.120$			10°	$B = 4.6605$		
1	1.31	0 20043	0.0044	2	0.366	0.2325	0.0090
2	1.41	20087	44	3	0.529	242	95
3	1.52	20131	44	4	0.676	251	90
4	1.635	20175	41	5	0.802	2595	85
5	1.74	20216	42	6	0.925	268	85
6	1.84	20258	45	7	1.042	2765	85
10	2.27	20438	42	8	1.158	2858	85
15	2.77	20648	40	9	1.265	2945	87
20	3.23	20848	40	10	1.362	3055	90
25	3.69	21048	45	12	1.585	325	97
30	4.18	21270	45	14	1.76	345	100
40	5.16	21720	45	16	1.902	363	90
50	6.09	22170	45	21	2.187	405	84
60	7.00	2262	45	25	2.379	439	85
70	7.85	2307	45	30	2.58	481	84
80	8.65	2352	44	35	2.753	525	88
100	9.98	2430	43	40	2.916	574	98
120	11.40	2516	44	50	3.145	660	86
140	12.79	2604	44	60	3 3275	750	90
160	14.01	2692		75	3.467	838	
			0.00435				0.0088

20°	$B = 6.855$			30°	$B = 5.7305$		
1.5	0.250	0.226	0.0200	1	1.713	0.2342	0.0319
2	443	236	204	2	1.972	2661	334
2.5	624	2462	198	2.5	2.193	2828	334
3	782	2561	212	3	2.385	2995	310
3.5	935	2667	186	3.5	2.555	3150	336
4	1.066	2760	195	4	2.71	3318	34
5	1.360	2955	200	4.5	2.863	3488	332
6	1.516	3155	185	5	3.00	3654	312
7	1.69	3340	190	5.5	3.104	3810	35
8	1.85	253	180	6	3.327	416	36
9	1.99	371	180	7	3.516	452	38
10	2.014	389	190	8	3.69	490	36
11	2.233	408	195	9	3.83	526	33
13	2.45	447	18	10	3.94	559	30
16	2.688	501	18	15	4.31	710	26
21	2.991	590	20	20	4.54	840	27
26	3.236	690	18	25	4.705	975	30
31	3.413	780	19	30	4.84	1.125	34
36	3.543	875	20	35	4.958	1.295	34
43	3.700	1.015		40	5.048	1.465	
			0.19225				

IV. Äthylacetat $^1/_{50}$ mit *Na(OH)*.

40°	$B = 5.1200$			50°	$B = 4.097$		
1	1.22	0.2562	0.059	0.5	0.862	0.3090	0.104
1.5	1 625	2860	63	1	1.32	361	106
2	1.970	3179	63	1.5	1.68	414	096
2.5	2.258	3497	64	2	1.937	462	090
3	2.5	3819	60	2.5	2.165	517	096
3.5	2.695	412	56	3	2.325	565	098
4	2.855	440	61	3.5	2.467	614	100
4.5	2.998	4705	54	4	2.589	664	100
5	3.11	4975	53	4.5	2.695	714	102
5.5	3.21	524	56	5	2.789	765	100
6.5	3.395	580	55	5.5	2.870	815	104
7.5	3.545	635	55	6	2.945	867	102
8.5	3.67	690	56	6.5	3.007	918	104
9.5	3.78	746	67	7	3.066	970	100
10.5	3.89	813	58	7.5	3.115	1.020	096
11.5	4.09	971	57	8	3.159	1.068	100
15.5	4.28	1.19	52	9	3.202	1.118	102
20.5	4.43	1.45	60	10	3.242	1.169	098
25.5	4.55	1.755	52	11	3.276	1.218	102
30.5	4.625	2.015		13	3.308	1.269	
			0.056				0.100

60°	$B = 4.097$		
1	1.278	0.355	0.174
1.5	1.871	442	176
2	2.209	530	180
2.5	2.485	620	184
3	2.692	712	188
3.5	2.857	806	192
4	2.989	902	184
4.5	3.091	994	180
5	3.176	1.086	186
5.5	3.247	1.179	184
6	3.311	1.271	180
6.5	3.363	1.361	184
7	3.409	1.453	186
7.5	3.450	1.546	176
8	3.486	1.634	180
8.5	3.517	1.724	180
9	3.546	1.814	190
9.5	3.573	1.909	200
10	3.60	2.009	220
11	3.625	2.119	
			0.1855

V. Äthylacetat $^1/_{10}$.

Null	$B = 27.96$			10°	$B = 27.96$		
1	5.71	0.04498	0.00498	0.5	7.279	0.0484	0.0102
2	6.84	04747	500	1	9.258	.0535	112
3	7.94	04997	544	1.5	11.03	.0591	120
4	9.07	05269	60	2	12.58	.0651	128
5	9.97	05569	63	2.5	13.96	.0715	140
6	10.95	05884	71	3	15.20	.0785	146
7	11.90	05239	76	3.5	16.29	.0858	154
8	12.86	06619	816	4	17.25	.0935	150
9	13.73	07027	852	4.5	18.06	0.101	148
10	14.56	07453	90	5	18.73	1084	146
12	15.30	07902	96	6	19.83	1230	163
14	16.03	08380	100	7	20.78	1393	169
16	16.68	0888	106	8	21.56	1562	170
18	17.34	0941	110	9	22.19	1732	192
20	17.93	0996	114	10	22.76	1924	197
25	18.46	0.1053	118	11	23.25	2121	205
30	18.96	1112	124	12	23.66	2326	
35	19.45	174	130				
40	19.88	1239	137				
50	20.31	13075					
			0.009025				0.001536

20°	$B = 18.4722$			30°	$B = 22.924$		
0.5	0.24	0.0541	0.0180	0.5	5.56	0.0576	0.0310
1	2.898	0631	0216	1	7.05	0.0631	326
1.5	5.406	0739	0241	1.5	10.32	0.0794	340
2	7.138	0860	0250	2	12.54	0.0964	358
2.5	8.55	0985	0252	2.5	14.17	0.1141	374
3	9.753	1113	0274	3	15.40	0.133	390
3.5	10.74	124	0284	3.5	16.37	0.1525	406
4	11.56	1392	0326	4	17.13	0.1728	414
4.5	12.19	1555	0210	4.5	17.75	0.1935	422
5	12.72	166	0244	5	18.26	0.2141	430
5 5	13.15	179	0300	5.5	18.67	0.2356	438
6	13.53	1912	0304	6	19.04	0.2575	446
6.5	13.89	2062	0320	6.5	19.34	0.2798	454
7	14.04	2122	0330	7	19.58	0.3025	462
7.5	14.37	2287	0330	7.5	19.845	0.3256	470
8	14.66	2452	0340	8	20.058	0.3491	482
13	14.93	2622		9	20.40	0.3973	
			0.02694				0.0407

V. Äthylacetat $^1/_{10}$.

40°	$B = 20.496$			50°	$B = 20.50$		
0.5	9.753	0.0931	0.0664	0.5	11.88	0.116	0.130
1	12.58	1263	738	1	14.97	181	148
1.5	14.45	1652	766	1.5	16.58	255	1294
2	15.58	2035	770	2	17.37	3197	1294
2.5	16.36	242	72	2.5	17.90	3844	1492
3	16.86	275	74	3	18.32	459	188
3.5	17.38	323	78	3.5	18.64	543	126
4	17.44	362	73	4	18.85	606	158
4.5	17.99	3985	73	4.5	19.06	685	170
5	18.20	435	87	5	19.20	770	170
5.5	18.41	4785	91	5.5	19.33	855	178
6	18.59	524	82	6	19.44	944	194
6.5	18.73	565	98	6.5	19.54	1.041	192
7	18.87	614	54	7	19.62	1.137	120
7.5	18.94	641	50	7.5	19.66	1.190	106
8	19.00	666	52	8	19.70	1.25	
8.5	19.051	692	46	8.5	19.70	1.25	
9	19.096	715		9	19.70	1.25	
9.5							
10							
			0.007293				0.01525

VI. Methylacetat $^1/_{100}$.

Null	$B = 4.6605$				$B = 4\ 0968$		
1	2.150	0.399	0.00720	1	1.642	0.4081	0.00760
2	2.200	4071	760	2	1.693	4157	750
3	2.240	4145	730	3	1.734	4232	760
4	2.29	4220	770	4	1.777	4308	760
6	2.373	4374	750	6	1.856	4460	760
14	2.400	4434	775	8	1.931	4612	750
19	2.586	4821	760	10	1.997	4767	760
25	2.763	5277	769	12	2.065	4919	750
29	2.890	5652	750	14	2.125	5069	775
39	3.099	6402	750	16	2.184	5224	770
49	3.261	7152	750	18	2.236	5378	760
60	3.390	7877	800	20	2.277	5498	762
71	3.519	8757	750	25	2.396	5879	760
79	3.591	9357	748	30	2.498	6259	752
90	3.676	1.0180	750	35	2.588	6635	778
119	3.850	1.2350	758	40	2.674	7024	740
149	3.9750	1.4620	749	45	2.744	7394	760
179	4.066	1.6870	762	50	2.809	7774	768
209	4.138	1.916	774	55	2.872	8158	752
239	4.195	2.148		60	2.925	8534	
			0.00756				0.00759

VI. Methylacetat $^1/_{100}$.

10°		$B = 4.66$			$B = 4.0968$		
1	$^1/_{10}$	0.4467	0.0143	0.5	1.684	0.4134	0.0144
2	2.490	4610	155	1	1.717	4206	146
3	2.560	4765	165	1.5	1.757	4279	146
4	2.630	493	150	2	1.797	4352	145
5	2.690	508	140	3	1.872	4497	142
6	2.740	522	157	4	1 958	4639	147
8	2.798	5377	126$_5$	5	2.002	4786	150
10	2.879	563	120	6	2.067	4936	145
12	2.955	586	143	8	2.183	5226	143
14	3.035	6145	138	10	2.284	5512	143
16	3.100	642	145	12	2.370	5798	142
18	3.170	671	145	14	2.450	6082	141
20	3.230	700	132	16	2 526	6364	143
25	3.354	766	140	18	2.592	6650	145
30	3.463	836	146	20	2.656	6940	142
35	3.560	909	148	25	2.823	785	140
40	3.642	983	145	30	2.927	855	140
46	3.725	1.070	140	35	3 016	9249	138
55	3.823	1.196	142	40	3.094	9940	138
60	3.9865	1.486		45	3.157	1.063	
			0.0143				0.01433

20°		$B = 4.0968$			$B = 4.660$		
0.5	1.887	0.4520		1	2.387	0.4400	0.0320
1	1.957	4670	0.032	2	2.540	0.4720	320
1.5	2.021	4820	30	3	2.674	5040	330
2	2.085	4970	30	4	2.798	5370	334
3	2.146	5120	30	5	2.917	5704	326
4	2 254	5420	30	6	3.000	6030	331
5	2.355	575	32	7	3.089	6361	333
6	2.442	605	30	8	3.162	6694	327
7	2.524	636	31	9	3.237	7021	329
8	2.598	667	31	10	3.300	7350	300
10	2.755	745	39	12	3.401	7950	328
15	2.909	895	30	14	3.499	8606	327
20	3.148	1.055	32	16	3.580	9260	326
25	3.267	1.205	30	18	3.651	0.9912	325
30	3.367	1.370	33	20	3.712	1.0560	324
35	3.422	1.545	35	25	3.836	1.2160	320
40	3.518	1.730	37	30	3.933	1.376	332
45	3.567	1.890	32	35	4 010	1.542	332
55	3.645	2.210	32	40	4.074	1.708	330
60	3.882	2.370	0.032	50	4.170	2.040	
			0.0320				0.0326

VI. Methylacetat $^1/_{100}$.

30° $B = 4.6605$

0.5	2.425	0.4480	0.0600	0.5	1.976	0.4710	0.0620
1	2.569	478	610	1	2.107	0.502	640
1.5	2.691	5085	610	1.5	2.222	0.534	620
2	2.801	539	600	2	2.327	0.565	640
2.5	2.870	569	600	3	2.506	629	640
3	2.990	599	600	4	2.653	693	625
3.5	3.060	629	604	5	2.774	7555	620
4	3.141	6592	600	6	2.874	8175	635
4.5	3.209	6892	596	8	3.037	9445	630
5	3.269	7190	597	10	3.1625	1.0715	630
6	3.374	7787	595	12	3.262	1.197	620
7	3.467	8382	591	14	3.341	1.323	610
8	3.546	8973	592	16	3.415	1.467	600
9	3.613	9565	595	18	3.467	1.581	614
15	3.999	1.3140	592	20	3.512	1.7097	612
20	4.039	1.6100	592	25	3.601	2.0160	604
25	4.135	1.906	590	30	3.683	2.318	613
30	4.206	2.201	594	40	3 7555	2.931	600
35	4.260	2.498	600	50	3.8123	3.530	610
40	4.302	2.798		60	3.8553	4.140	
			0.0598				0.0620

40° $B = 5.124$

0.5	3.403	0.469	0.100	1	3.120	0.650	0.098
1	3.538	0.581	106	1.5	3.23	699	102
1.5	3.662	631	120	2	3.327	750	100
2	3.778	684	114	2.5	3.410	800	104
2.5	3.881	744	120	3	3.527	852	106
3	3.975	804	132	3.5	3.554	905	110
3.5	4.06	870	140	4	3.619	960	108
4	4.115	940	104	4.5	3.675	1.014	110
4.5	4.165	992	102	5	3.724	1.069	110
5	4.255	1.043	107	5.5	3.771	1.124	112
6	4.34	1.150	127	6	3.913	1.180	110
7	4.339	1.277	113	8	3.945	1.40	120
8	4.461	1.390	109	10	4.050	1.64	110
9	4.503	1.509	101	15	4.204	2.19	116
10	4.575	1.610	107	20	4.286	2.67	120
12	4.630	1.824	100	25	4.354	3.27	114
14	4.738	2.024	095	30	4 398	3.84	120
20	4 738	2.594	103	40	4.4616	5.04	110
25	4.802	3.109	100	50	4.497	6.14	110
30	4.946	3.609		60	4.522	7.24	
			0.1105				0.110

VI. Methylacetat $^1/_{100}$.

50°	$B = 2.0482$				$B = 1.8642$		
0.5	0.418	0.614	0.192	1	0.494	0 730	0.174
1	636	708	178	1.5	0.641	817	180
1.5	795	797	192	2	0.763	907	182
2	928	893	186	2.5	0.863	998	186
2.5	1.035	986	204	3	0.948	1.091	182
3	1.128	1.088	196	3.5	1.018	1.182	188
3.5	1.203	1.186	196	4	1.079	1.276	186
4	1.277	1.284	192	4.5	1.133	1.369	190
4.5	1.323	1.380	206	5	1.181	1.464	192
5	1.374	1.483	186	6	1.260	1.656	193
5.5	1.413	1.576	192	7	1.323	1.849	195
6	1.450	1.672	190	8	1.375	2.044	200
6.5	1.482	1.767	180	9	1.418	2.244	199
7	1 509	1.857	190	10	1.452	2.443	204
8	1.559	2.047	190	15	1.576	3.465	208
9	1.601	2.237	185	20	1.642	4.500	202
10	1.636	2.422	195	30	1.711	6.52	200
15	1.654	3.397	193	40	1.739	8.00	200
20	1.819	4.362	0.210	50	1.764	10.00	199
25	1.863	5.412		60	1.780	11.99	
			0.1922				0.1926

VII. Methylacetat $^1/_{50}$.

Null	$B = 5.740$				$B = 5.74$		
0.5	1.54	0.236	0.0070	1	1.485	0.2348	0.0090
1	1.555	2395	70	2	1 640	2438	90
1.5	1.61	242	80	3	1.785	2528	86
2	1.665	246	85	4	1.907	2614	86
3	1.805	2545	85	5	2 039	270	80
4	1.94	2630	90	10	2 510	310	78
5	2.08	2720	80	20	3 160	388	84
6	2.185	2800	85	30	3.62	472	81
7	2.275	2880	80	40	3 93	553	85
8	2.36	2960	80	50	4.170	638	83
9	2.45	304	85	60	4.352	721	82
10	2.54	3125	80	70	4 494	803	85
11	2.62	3205	90	80	4.610	885	87
12	2.70	3295	75	90	4.711	972	90
13	2.77	337	80	100	4.797	1062	85
14	2.84	345	80	110	4.869	1147	95
19	3.145	385	85	120	4.935	1242	90
65	4.39	755	94	150	4.030	1410	80
116	4.93	1.235	80	150	4.134	1650	83
165	5.125	1.627		210	4.214	1900	
							0.0853

VII. Methylacetat $^1/_{50}$.

10°	$B = 5.74$			10°	$B = 5.74$		
1	2.015	0.2685	0.0160	1	1 940	0.2632	0.0171
1.5	2.121	2765	152	2	2.204	2803	160
2	2.220	2841	150	3	2.398	2963	158
2.5	2.308	2915	152	4	2.540	3121	156
3	2.395	2991	154	5	2.683	3277	157
3.5	2.480	3068	150	6	2.826	3434	159
4	2.56	3143	152	7	2 957	3593	158
5	2.70	3295	153	8	3.072	3751	155
6	2.84	3448	162	9	3.18	3906	157
7	2.970	3610	165	10	3.28	4063	160
8	3.087	3775	158	15	3.682	4865	158
9	3.198	3933	159	20	3.973	5658	154
10	3.294	4092	164	25	4.182	6430	156
12	3.480	4420	160	30	4.352	7210	160
14	3.628	474	165	40	4.605	8810	158
16	3.769	507	162	50	4.775	1.039	159
18	3 855	531	160	60	4.905	1.198	157
20	3.962	563	156	80	5.079	1.512	158
25	4.180	641	158	100	5.193	1.828	0.0160
30	4.350	720		120	5.275	2.148	
			0.01575				0.01585

20°	$B = 5.74$				$B = 5.74$		
0.5	1.695	0.247	0.0360	1	1.940	0.2635	0.0330
1	1.967	0.265	36	1.5	2.16	2800	36
1.5	2.205	283	38	2	2.38	2980	36
2	2.425	302	36	2.5	2.58	316	37
2.5	2.617	320	36	3	2.75	3345	35
3	2.780	338	40	3.5	2.90	352	37
3.5	2.946	358	40	4	3.04	3705	38
4	3.097	378	34	5	3.29	4085	365
5	3.315	412	37	6	3.49	445	40
6	3.510	449	37	7	3.68	485	40
8	3.827	523	37	8	3.83	525	37
10	4 065	597	39	9	3.96	562	38
12	4.259	675	37	10	4.08	600	40
14	4.405	749	34	12	4.27	680	39
16	4.516	817	32	14	4.42	758	35
18	4 605	881	37	16	4.53	827	41
20	4.692	955	40	20	4.73	990	40
25	4.884	1.155	40	25	4.90	1.190	37
30	5.002	1.355	39	35	5.10	1.563	37
40	5.166	1.745		50	5.268	2.118	
			0.03701				0.03715

VII. Methylacetat $^1/_{50}$.

30°	$B = 5.74$				$B = 5\ 74$		
0.5	1.54	0.238	0 080	1	2.358	0.2951	0.0728
1	2.14	278	0.086	1.5	2.720	3315	810
1.5	2.62	321	82	2	3.152	372	76
2	2.971	362	76	2.5	3 30	410	70
2.5	3.24	400	82	3	3.49	445	68
3	3.47	441	80	3.5	3.65	479	82
4	3.8	521	74	4	3.8	521	74
5	4.06	595	76	4.5	3.95	558	96
6	4.25	671	80	5	4.09	606	82
7	4.41	750	88	5.5	4.21	647	86
8	4.55	840	86	6	4.29	690	74
9	4.66	926	74	7	4.43	764	82
10	4 74	1.00	81	8	4 56	848	87
12	4.88	1.162	80	9	4.67	935	95
14	4.984	1.322	80	10	4.77	1.030	875
16	5.065	1.482	79	12	4.91	1.205	925
18	5 13	1.640	82	14	5.02	1 390	82
20	5.186	1.804	83	19	5.185	1.800	80
25	5.289	2.219	82	24	5.285	2.200	82
30	5.360	2.630		34	5.418	3.0200	
			0.0806				0.0816

40°	$B = 5.740$				$B = 5.74$		
1	2.879	0.349	0.160	0.5	1.920	0 262	0.150
2	3.771	0.509	0.158	1	2.772	337	168
3	4.24	0.667	0 146	1.5	3.365	421	158
3 5	4.39	0.740	0.160	2	3.74	500	142
4	4.52	0.820	0.160	2 5	3.99	571	158
4.5	4.63	0.900	180	3	4.20	650	170
5	4.73	0.990	170	3.5	4.38	735	170
5.5	4.81	1.075	176	4	4.52	820	180
6	4.88	1.163	174	4 5	4.64	910	160
6.5	4.94	1.25	132	5	4.73	990	160
7	4.98	1.316	152	5.5	4.805	1.070	174
7.5	5.02	1.390	160	6	4.875	1.157	170
8	5.06	1.470	140	6.5	4.935	1.242	168
8.5	5.09	1 540	150	7	4.985	1.326	152
9	5.12	1.615	156	7.5	5.035	1.40	140
10	5.19	1.771	150	8	5.060	1 47	140
11	5.22	1.921	166	8.5	5 090	1 54	150
12	5.261	2.087	168	9	5.12	1.615	160
13	5.296	2.255	169	9.5	5 14	1.695	160
14	5.361	2.424		10	5.18	1.785	
			0.1581				0.1595

VII. Methylacetat $^1/_{50}$.

50°	$B = 5.740$				$B = 5.740$		
0.5	1.979	0.2657	0.298	1	2.080	0.2734	0.308
1	2.180	2806	296	1.5	2.280	2888	306
1.5	2.350	2954	298	2	2.472	3041	302
2	2.518	3103	300	2.5	2.601	3192	304
2.5	2.660	3253	302	3	2.747	3344	304
3	2.800	3404	302	3.5	2.880	3496	306
3.5	2.921	3555	304	4	3.000	3649	296
4	3.040	3707	306	4.5	3.105	3797	302
4.5	3.148	3860	300	5	3.203	3948	300
5	3.247	4010	301	5.5	3.298	4098	304
6	3.420	4311	301	6	3.385	4250	306
7	3.576	4612	300	6.5	3.467	4403	304
8	3.701	4912	302	7	3.542	4555	302
10	3.929	5516	303	7.5	3.617	4706	300
12	4.108	6122	304	8	3.680	4856	302
14	4.252	6730	300	8.5	3.745	5007	300
16	4.376	7330	300	9	3.800	5157	298
18	4.479	7930	302	9.5	3.855	5306	302
20	4.568	0.8534	300	10	3.910	5457	0.300
25	4.78	1.0030		12	4.090	6057	
			0.301				0.3024

VIII. Propylacetat $^1/_{100}$.

Null°	$B = 4.6605$			10°	$B = 4.686$		
1	2 265	0.418	0.0040	1	2.198	0.402	0.0060
2	2 290	422	40	3	2.28	416	60
3	2.316	426	40	5	2.34	426	56
4	2.337	430	40	7.5	2.38	434	60
10	2.354	434	42	10.5	2.472	452	617
15	2.46	455	42	13.5	2.562	471	60
20	2.56	476	41	18.5	2.69	501	60
25	2.643	4965	41	23	2.80	531	59
30	2.726	517	41	28	2.90	5605	64
40	2.868	558	40	33	3.00	594	60
50	2.988	598	40	38	3.084	624	58
60	3.09	638	39	44	3.166	6588	61
70	3.181	677	41	50	3.247	6954	60
80	3.268	718	42	60	3.364	7557	60
90	3.343	760	40	80	3.542	876	62
120	3.523	880	38	90	3.618	938	61
160	3.690	1.032	40	120	3.795	1.121	63
215	3.861	1.252	39	150	3.922	1.310	63
275	3.987	1 486	43	180	4.019	1.499	61
335	4.086	1.744		210	4.076	1.662	
			0.00405				0.006055

VIII. Propylacetat $^1/_{100}$.

20°	$B = 4.6855$			30°	$B = 5.124$		
0.5	2.225	0.407	0.0130	1	2.890	0.427	0.026
1.5	2.305	420	170	2	2.916	453	26
2 5	2.40	438	155	3	3.034	479	26
3.5	2.48	4535	163	4	3.142	505	25
4.5	2.553	4698	140	5	3.236	530	247
5.5	2.614	4835	147	6	3.319	5547	245
7.5	2.737	5133	136	10	3.57	6445	220
9.5	2.835	5405	135	15	3.797	7545	220
11.5	2.923	5675	133	20	4.007	855	250
13.5	3.00	5940	117	26	4.13	1.006	276
18.5	3.153	6525	115	31	4.24	1.144	214
23.5	3.275	7100	130	36	4.325	1.251	222
29.5	3.415	7880	116	41	4.39	1.362	218
38.5	3.564	8924	117	51	4.49	1.580	24
48.5	3.693	1.0084	116	57	4.54	1.722	23
58	3.795	1 1244	120	72	4.64	2.067	25
78	3.952	1.3644	132	87	4.715	2.442	22
100	4.080	1.6548	130	120	4.802	3.102	22
120	4.163	1.9148	134	150	4.858	3.762	23
150	4.253	2.317		180	4.899	4.452	
			0.0132				0.024

40°	$B = 4.6855$			50°			
1	2.426	0.442	0.040	0.5	2.502	0.457	0.0624
1.5	2.525	462	38	1	2.607	4812	626
2	2.606	481	40	1.5	2.736	5125	626
2.5	2.687	501	40	2	2.845	5438	628
3	2.766	520	42	2.5	2.975	5752	630
3.5	2.841	542	43	3	3.036	6067	626
4	2.976	585	40	3.5	3.116	638	632
5	3.086	625	41	4	3.190	6696	632
6	3.185	666	39	4.5	3.261	7012	634
7	3.266	705	41	5	3.321	733	635
8	3.346	746	40	6	3.346	7664	636
9	3.414	786	40	7	3.436	830	639
10	3.476	826	42	8	3.566	893	636
15	3.720	1.036	42	9	3.599	9575	637
20	3.885	1.248	42	10	3.707	1.021	636
25	4.001	1.46	40	15	3.908	1.339	632
30	4.084	1.66	42	20	4.046	1.655	634
40	4.204	2.08	41	25	4.179	1.972	632
50	4.284	2.49	42	30	4.279	2.288	640
60	4.341	2.91		40	4.334	2.928	
			0.0408				0.0632

VIII. Propylacetat $^1/_{100}$

60°

0.5	1.826	0.350	0.090
1	2.161	395	90
1.5	2.411	440	91
2	2.626	4855	90
2.5	2.800	5305	92
3	2.952	5765	90
3.5	3.104	6315	89
4	3.207	676	91
4.5	3.301	7215	90
5	3.383	7665	91
5.5	3.455	812	90
6	3.518	857	88
6.5	3.576	901	91
7	3.629	9465	90
8	3.721	1.0365	91_5
9	3.799	1.128	90
10	3.871	1.228	92
11	3.929	1.320	91
12	3.977	1.411	92
13	4.021	1.503	
			0.09037

IX. Butylacetat $^1/_{100}$.

Null $B = 5.4336$ 10^0 $B = 4.686$

1	2.994	0.410	0.0040	1	2.267	0.414	0.0062
2	3.014	414	40	2	2.306	4202	62
3	3.036	418	40	3	2.326	4264	60
4	3.058	421	40	4	2.372	4324	60
6	3.098	429	40	6	2.431	4444	61
8	3.146	437	40	8	2.496	4566	60
10	3.187	445	40	10	2.546	4686	59
15	3.282	465	40	12	2.606	4804	60
20	3.373	485	402	14	2.654	4924	60
25	3.459	506	40	16	2.700	5044	59
30	3.534	527	401	20	2.789	5280	58
40	3.673	5671	400	25	2.893	557	58
50	3.786	6071	401	30	2.978	586	60
60	3.888	6472	401	40	3.136	646	60
70	3.978	6873	402	50	3 269	706	62
80	4.059	7275	404	60	3.383	768	63
90	4.132	7679	401	70	3.483	831	61
120	4.310	8897	403	80	3.566	892	62
150	4.446	1.0103	402	100	3.601	1.016	61
180	4.550	1.131		120	3.806	1.138	
			0 00401				0.006055

IX. Butylacetat $^1/_{100}$.

20°	$B = 4.6856$			30°	$B = 4.0968$		
1	2.293	0.4185	0.0111	1	1.718	0.421	0.018
2	2.356	4296	110	2	1.817	439	18
3	2.416	4406	114	3	1.911	457	19
4	2.474	4520	112	4	1.997	476	18
6	2.578	4744	114	6	2.145	512	17
8	2.676	4968	113	8	2.267	546	18
10	2.756	5194	112	10	2.378	582	19
12	2.840	5418	113	12	2.485	620	18
14	2.911	5644	112	14	2.573	656	19
16	2.966	5870	112	16	2.656	694	19
18	3.044	6094	114	18	2.732	732	20
20	3.105	6322	110	20	2.797	770	18
25	3.231	6870	112	25	2.834	860	20
30	3.339	743	114	30	3.057	962	19$_6$
35	3.436	800	112	40	3.232	1.158	20
40	3.518	856	114	50	3.362	1.360	19
50	3.656	970	115	60	3.452	1.550	21
60	3.764	1.085	114	80	3.517	1.97	21
90	3.851	1.199	110	100	3.679	2.39	20
120	3.924	1.312		120	3.517	2.79	
			0.01127				0.01903

40°	$B = 4.0978$			50°	$B = 4.0978$		
1	1.937	0.462	0.028	1	1 860	0.447	0.050
2	2.017	480	31	2	2.088	497	46
3	2.178	521	32	3	2.258	543	46
4	2.288	553	28	4	2.396	589	45
5	2.377	581	29	5	2.518	634	46
6	2.458	610	31	6	2 627	680	44
8	2.609	672	32	7	2.717	724	46
10	2.736	736	30	8	2.798	770	45
12	2.841	796	31	10	2.935	860	44
14	2.931	858	32	12	3.042	948	45
16	3.013	922	30	14	3.133	1.038	46
20	3.140	1.044	31	16	3.213	1.130	44
25	3.263	1.199	31	18	3.277	1.218	45
30	3.359	1.354	30	20	3.333	1.308	45
35	3.433	1.504	32	25	3.446	1.533	46
40	3.497	1.664	31	30	3.531	1.762	44
50	3.592	1.917	32	35	3.558	1.982	46
60	3.663	2.300	30	40	3.646	2.210	48
90	3.786	3.200	30	50	3 726	2.69	50
120	3.854	4.100		60	3.784	3.19	
			0.0306				0.04585

IX. Butylacetat $^1/_{100}$.

60° $B = 2.048$

1	0.0509	0.5010	0.066
2	0.286	567	64
3	0.464	631	63
4	0.607	694	63
5	0.728	757	64
6	0.829	821	63
7	0.917	884	63
8	0.991	947	64
9	1.059	1.011	63
10	1.107	1.074	64
12	1.217	1.202	65
14	1.349	1.432	63
16	1.405	1.558	65
18	1.455	1.688	64
20	1.550	2.008	66
25	1.620	2.34	68
30	1.675	2.68	68
40	1.750	3.36	66
50	1.799	4.02	65
60	1.834	4.67	
			0.0645

X. Amylacetat $^1/_{100}$.

Null. $B = 4.65$

1	2.155	0.401	0.0042
5	2.26	4178	41
10	2.365	4383	43
15	2.471	4598	40
20	2.563	4798	41
30	2.73	5208	402
40	2.867	5611	39
50	2.983	600	38
60	3.08	638	39
90	3.325	755	40
120	3.508	875	39
150	3.643	993	37
180	3.715	1.104	38
210	3.827	1.218	40
240	3.896	1.328	42
270	3.9625	1.453	40
300	4.015	1.573	39
330	4.059	1.691	40
360	4.099	1.811	39
390	4.131	1.928	
			0.003988

10° $B = 4.65$

1	2.15	0.400	0.0058
5	2.325	0.429	59
10	2.47	4585	57
15	2.595	487	58
20	2.71	516	56
25	2.812	544	58
30	2.905	573	55
40	3.057	628	56
50	3.189	684	53
60	3.292	737	55
90	3.542	902	56
120	3.715	1.070	58
150	3.846	1.244	57
180	3.944	1.415	59
210	4.022	1.592	56
240	4.081	1.760	56
270	4.131	1.928	55
300	4.171	2.093	55
330	4.21	2.258	56
360	4.53	2.426	
			0.005638

Amylacetat $^1/_{100}$.

20°	$B = 4.168$			30°	$B = 4.65$		
1	1.843	0.4255	0.0093	1	2.829	0.548	0.0160
5	2.049	472	896	3	2.925	580	159
10	2.234	5168	942	5	3,016	6118	159
15	2.394	5639	996	10	3.207	6913	160
20	2.537	6137	0.1010	15	3.354	7715	162
25	2.659	6642	1046	20	3.477	8525	158
30	2.772	7165	1110	25	3.579	9315	156
35	2.873	772	1160	30	3.658	1.0095	157
40	2.963	830	1180	35	3.73	1.088	155
45	3.042	889	1090	40	3.791	1.1655	158
50	3.108	9435	1030	45	3.846	1.2445	158
55	3.163	995	0.0920	50	3.895	1 3235	157
60	3.208	1.041	955	60	3.975	1.4800	156
70	3.288	1.1365	935	70	4.031	1.636	160
80	3.355	1.230	810	80	4.093	1.796	159
90	3.405	1.311	740	90	4.138	1.955	159
100	3.446	1.385	850	100	4.177	2.114	160
110	3.487	1.4700	995	110	4.21	2.274	157
121	3.530	1.5695	1142	120	4.239	2.431	155
150	3.645	1.912		130	4.2637	2.586	
			0.00986				

40°				50°	$B = 4.097$		
1	3.688	0.4350	0.0260	1	1.856	0.446	0.038
3	3.936	0.487	27	2	2.030	484	40
5	4.139	0.541	27	3	2.187	524	39
7	4.306	595	26	4	2.319	563	37
10	4.500	673	28	5	2.428	600	36
15	4.758	812	26	7	2.608	672	38
20	4.924	940	25	9	2.760	748	35
25	5.048	1.065	24	11	2.875	818	33
30	5.143	1.185	25	13	2.967	884	30
35	5.224	1.310	25	15	3.069	974	36
40	5.292	1.435	24	20	3.231	1.154	35
45	5.344	1.555	21	25	3.343	1.329	34
50	5.363	1.66	22	30	3.424	1.487	35
55	5.423	1.77	24	35	3.495	1.661	35
60	5.485	1.89	23	40	3.552	1.835	33
70	5.516	2.12	21	45	3.597	2.000	32
80	5.557	2.32	20	50	3.634	2.160	32
90	5.591	2.52	23	60	3.693	2.48	33
100	5.624	2.75	22	70	3.741	2.81	34
120	5.674	3.19		80	3.719	3.15	
							0.0350

Amylacetat $^1/_{100}$.

60° $B = 2.448$

1	0.128	0.431	0.0500
2	367	481	500
3	563	531	499
4	726	5809	496
5	860	6305	496
6	1.077	7297	494
8	1.240	8285	493
10	1.369	9271	495
12	1.4725	1.0261	494
14	1.543	1.1049	495
16	1.618	1.2039	494
20	1.679	1.3015	492
25	1.800	1.5475	494
30	1.891	1.744	490
40	2.01	2.284	491
50	2.0875	2.775	492
60	2.142	3.267	492
90	2.238	4.743	490
120	2.287	6.213	490
150	2.3187	7.683	
			0.0494

XI. Äthylpropionat.

Null $B = 4.660$ 10° $B = 4.686$

2	2.231	0.41182	0.0037	1	2.147	0.3941	0.0064
4	2.310	4256	37	2	2.187	4005	60
6	2.348	433	35	3	2.226	4065	60
8	2.385	440	37	4	2.260	4125	68
12	2.459	4548	38	7	2.106	4329	63
14	2.499	4624	38	10	2.461	4518	62
17	2.546	4737	40	15	2.613	4828	64
22	2.633	4937	38	20	2.743	5149	65
27	2.710	5129	40	25	2.858	5475	65
32	2.783	533	40	30	2.965	5805	65
37	2 85	553	40	35	3.055	6130	65
42	2.921	573	37	40	3.136	6455	65
53	3.030	614	37	50	3.278	7103	64
63	3.123	651	38	60	3.395	774	65
73	3.208	689	36	70	3 493	839	65
83	3.28	725	345	80	3.579	904	63
93	3.341	7595	341	90	3.652	967	64
133	3.545	896	3605	100	3.716	1.031	63
156	3.639	979	355	110	3.773	1 094	64
193	3.73	1075		120	3.823	1.159	
			0.003725				0.00639

XI. Äthylpropionat.

20°	$B = 4.686$			30°	$B = 4.686$		
1	2.316	0.4219	0.0131	1	2.354	0.429	0.026
2	2.383	4340	130	2	2.486	455	25
3	2.446	4470	127	3	2.604	480	26
4	2.509	4597	130	4	2.709	506	26
6	2.624	4857	131	5	2.806	532	24
8	2 735	5119	130	6	2.888	556	25
10	2.826	5379	130	8	3.036	606	26
12	2.910	5639	132	10	3.166	668	25
14	2.997	5903	126	12	3.274	708	25
20	3.186	6659	128	14	3.366	758	24
25	3.316	7299	126	16	3.546	878	24
30	3.425	7929	128	20	3.685	990	26
40	3.599	9210	129	25	3.798	1.128	24
50	3.732	1.050	130	30	3.884	1.248	23
60	3.838	1.180	130	40	4.009	1.478	24
70	3.922	1.310	130	50	4.103	1.718	24
80	3.99	1.440	128	60	4.175	1.958	23
90	4.047	1.568	126	90	4.308	2.648	23
120	4.172	1.946	130	120	4.390	3.338	24
150	4.257	2.330		150	4.440	4.058	
			0.0129				0.02458

40°	$B = 4.686$			50°	$B = 4.686$		
1	2.478	0.453	0.044	1	2.576	0.474	0.062
2	2.673	497	42	2	2.820	536	64
3	2.827	539	43	3	3 030	600	63
4	2.967	582	42	4	3.176	663	63
5	3.082	624	43	5	3.308	726	62
6	3.166	657	43	6	3.416	788	63
7	3.256	700	44	7	3.511	851	62
8	3.341	744	44	8	3.591	913	63
9	3.416	788	43	9	3.663	976	64
10	3.483	831	44	10	3.724	1.040	65
15	3.733	1.051	40	12	3.831	1.170	65
20	3.886	1.250	42	14	3.919	1.300	65
25	4.001	1.46	42	16	3.986	1.430	66
30	4.086	1.67	43	20	4.096	1.694	60
40	4.210	2.10	44	25	4.186	1.992	62
50	4.292	2.54	43	30	4.251	2.300	64
60	4.350	2.97	42	40	4.346	2.94	66
70	4.391	3.39	42	50	4.408	3.60	65
81	4.424	3 81	42	60	4.4505	4.25	64
90	4.450	7.23		90	4.522	6.17	
			0.04275				0.0636

XI. Äthylpropionat.

60° $B = 4.686$

1	2.503	0.467	0.088
2	2.885	555	89
3	3.133	644	89
4	3.322	733	88
5	3.468	821	88
7	3.684	997	87
9	3.832	1.171	88
11	3.943	1.347	90
13	4.031	1.527	85
15	4.086	1.697	88
20	4.117	2.137	88_6
25	4.298	2.580	86
30	4.354	3.010	88
40	4.429	3.89	89
50	4.476	4.78	87
60	4.509	5.65	87
90	4.565	8.26	88
120	4.594	10.90	88
150	4.612	13.54	88
180	4.624	16.18	
			0.087_{85}

XII. Äthylbutyrat.

Null $B = 4.6615$ 10° $B = 2.0484$

1	2.279	0.4196	0.0029	1	2.186	0.4007	0.0045
2	2.298	4225	27	2	2.216	4052	45
3	23.10	4252	29	3	2.245	4097	46
4	2.322	4281	29	4	2.266	4142	47
6	2.354	4339	28	5	2.296	4188	48
8	2.384	4395	29	6	2.326	4236	48
10	2.419	4453	28	10	2.426	4428	50
15	2.444	4593	28	15	2.546	4670	49
20	2.545	4733	28	20	2.653	4915	50
25	2.608	4873	29	25	2.751	5165	51
30	2.671	5018	28	30	2.842	5420	50
40	2.772	5298	27	40	2.996	592	49
50	2.869	5568	28	50	3.126	611	49
60	2.951	5848	28	60	3.236	690	48
90	3.166	6688	26	80	3.415	786	49
120	3.323	7470	30	100	3.555	884	48
150	3.468	8370	29	120	3.666	980	47
180	3.569	9240	28	150	3.794	1.121	47
210	3.668	1.008	30	180	3.894	1.262	48
240	3.745	1.090		210	3.975	1.406	
			0.00283				0.00481

XII. Äthylbutyrat.

20°	$B = 4.68555$			30°	$B = 5.124$		
1	2.325	0.4226	0.0097	1	2.695	0.4115	0.0185
2	2.371	4323	96	2	2.796	430	170
3	2.426	4419	96	3	2.885	447	177
4	2.468	4515	95	4	2.968	4647	197
5	2.513	4610	95	6	3.04	504	180
6	2.605	4802	96	8	3.273	540	195
8	2.685	4998	98	10	3.394	579	192
10	2.756	5192	97	15	3.643	675	188
12	2.826	5384	96	20	3.824	769	186
14	2.904	5580	98	25	3.964	862	188
16	3.013	5976	99	30	4.078	956	187
20	3.137	6456	96	40	4.249	1.143	185
25	3.243	6936	96	50	4.370	1.328	188
30	3.417	7896	96	60	4.464	1.516	190
40	3.560	8879	98	70	4.538	1.706	189
50	3.576	9870	99	80	4 596	1.895	190
60	3.906	1.281	98	90	4.644	2.085	186
90	4.050	1.572	97	120	4.746	2.643	187
120	4.150	1.866	98	150	4.812	3.204	193
150	4.222	2.157		180	4.86	3.783	
			0.00969				0.0187

40°	$B = 4.0968$			50°	$B = 4.0968$		
0.5	1.775	0.432	0.030	0.5	1.913	0.0457	0.048
1	1.856	447	30	1	2.017	481	46
1.5	1.932	462	30	1.5	2.107	504	48
2	1.998	477	30	2	2.201	528	48
2.5	2.063	492	30	2.5	2.487	552	44
3	2.126	507	29	3	2.354	574	46
4	2.23	536	30	4	2.485	620	49
5	2.33	566	28	5	2.595	669	42_5
6	2.413	594	26	6	2.692	7115	43_5
7	2.485	620	29_5	7	2.77	755	50
8	2.555	6495	25_3	8	2.841	795	45
10	2.668	700	29_4	10	2.967	885	46
15	2.916	847	29_6	12	3.076	977	53
20	3.092	995	30_4	15	3.217	1.136	50
25	3.225	1.147	30_8	17	3.287	1.236	51
30	3.327	1.301	27	20	3.376	1.389	48
40	3.46	1.57	30_8	24	3.465	1.581	48
52	3.575	1.94	27_5	30	3.562	1.869	47
60	3.633	2.16	33	40	3.669	2.339	47
90	3.779	3.15		50	3.741	2.809	
			0.0324				0.0474

XII. Äthylbutyrat.

60° $B = 2.0484$

0.5	0.2055	0.445	0.060
1	0414	480	60
1.5	0984	513	62
2	255	547	62
2.5	318	578	64
3	408	610	60
3.5	487	640	62
4	592	670	63
5	681	732	63
6	789	795	64
7	881	858	64
8	963	922	63
10	1.094	1 050	65
12	1.197	1.176	64
14	1.283	1.306	65
16	1.351	1.434	63
24	1.536	1.954	62
40	1.765	3.529	64
80	1.965	5.450	63
110	1.984	6.097	
			0.06295

XIII. Äthylvalerat.

Null $B = 3.0726$ 10° $B = 4.0968$

2	0.586	0.4020	0.00089	2	1.617	0.4039	0.00139
4	0.593	4036	82	4	1.637	4067	136
6	0.607	40525	85	6	1.655	4094	137
8	614	40695	84	8	1.672	41215	137
10	623	40863	85	10	1.682	4149	138
15	648	41288	84	15	1.722	4218	139
20	673	41708	84	20	1.758	42875	140
30	723	4255	85	25	1.799	43575	139
40	772	4340	86	30	1.837	4427	137
50	813	4426	85	35	1.870	44955	140
60	856	4511	83	40	1.909	45655	138
90	973	4760	84	45	1.937	46345	139
120	1.082	5012	85	56	1.975	47040	140
150	1.175	5267	78	60	2.033	4844	139
180	1.255	5501	79	70	2.090	4983	141
210	1.328	5738	81	80	2.146	5124	140
240	1.401	5981	82	90	2.197	5264	140
270	1.465	62227	80	120	2.337	5684	141
300	1.527	6469	81	150	2.458	6107	141
330	1.583	6710		180	2.566	6530	
			0.000828				0.00139

XIII. Athylvalerat.

20°	$B = 4.0968$			30°	$B = 5.124$		
1	1.640	0.4073	0.0026	1	2.502	0.3814	0.0045
2	1.657	4099	24	2	2.526	3859	42
4	1.679	4147	26	3	2.562	3901	44
6	1.714	4199	24	4	2.586	3945	43
8	1.738	4247	26	5	2.615	3988	43
10	1.769	4299	27	10	2.764	4203	44
15	1.837	4434	25	15	2.960	4618	464
20	1.907	4559	24	20	3.061	485	424
25	1.957	4679	25	25	3.15	5062	476
30	2.016	4804	27	30	3.236	530	456
40	2.127	5075	26	35	3.314	5528	414
50	2.218	5335	29	40	3.379	5735	42
60	2.318	5625	28	45	3.439	5945	41
70	2.404	5905	29	50	3.499	615	40
80	2.483	6198	27	55	3.549	635	43
90	2.550	6470	28	60	3.601	6565	373
120	2.729	7360	26	90	3.822	7683	407
150	2.861	8095	26	117	3.985	8785	390
180	2.969	887	25	142	4.100	976	405
210	3.057	962		162	4.177	1.057	
			0.002622				0.00425

40°	$B = 4.099$			50°	$B = 4.099$		
1	1.704	0.4180	0.0060	1	1.681	0.4145	0.0088
5	1.838	4420	58	2	1.737	4233	85
10	1.979	471	60	3	1.782	4318	86
15	2.103	501	60	4	1.826	4404	88
20	2.212	531	61	5	1.871	4492	87
25	2.316	5615	63	10	2.069	4927	89
30	2.410	593	64	15	2.238	5372	88
40	2.578	657	65	20	2.379	5812	90
49	2.700	7155	65	25	2.503	6262	92
64	2.868	8130	66	30	2.610	6723	95
74	2.960	879	65	40	2.796	7675	93
90	3.080	983	68	50	2.939	8607	92
105	3.177	1.085	68	60	3.05	9527	94
120	3.255	1.187	70	70	3.142	1.0470	93
150	3.385	1.400	70	80	3.222	1.140	95
180	3.478	1.610	68	90	3.290	1.235	94
210	3.548	1.814	66	120	3.440	1.517	93
220	3.567	1.880	70	150	3.542	1.796	93
240	3.604	2.020	66	180	3.617	2.075	93
270	3.648	2.218		210	3.674	2.355	
			0.0065				0.0091

XIII. Äthylvalerat.

60^0 $B = 4.099$

1	1.734	0.423	0.00200
2	1.839	443	198
3	1.939	4628	198
4	2.027	4826	195
6	2.181	5216	196
8	2.317	5608	193
10	2.429	2994	194
15	2.66	6964	195
20	2.838	7939	192
25	2.976	8899	193
30	3.085	9864	192
40	3.25	1.1786	192
50	3.37	1.3707	190
60	3.46	1.5610	186
70	3.490	1.647	184
85	3.58	1.923	188
100	3.645	2.205	186
115	3.697	2.484	188
130	3.737	2.766	189
160	3.800	3.333	
			0.0192

XIV. Zusammenfassende Tabelle.

	Konstante.							Koeffizienten.					
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	$^{10}/_{0}$	$^{20}/_{10}$	$^{30}/_{20}$	$^{40}/_{30}$	$^{50}/_{40}$	$^{60}/_{50}$
Methylacetat $^{1}/_{100}$	0.00758	0.0143	0.0323	0.0609	0.1105	0.1924	—	1.85	2.26	1.875	1.817	1.75	—
„ $^{1}/_{50}$	0.00836	0.0158	0.03078	0.0811	0.1588	0.3017	—	1.89	2.35	1.985	1.958	1.90	—
Äthylacetat $^{1}/_{100}$	0.00408	0.00800	0.01634	0.03105	0.0543	0.08688	0.1258	1.96	2.042	1.900	1.75	1.60	1.45
$^{1}/_{80}$	0.00420	0.00830	0.0180	0.0324	0.0567	0.0992	0.1745	1.978	2.17	1.80	1.76	1.75	1.759
$^{1}/_{50}$	0.00425	0.00843	0.01869	0.03457	0.0625	0.115	0.216	1.982	2.219	1.85	1.81	1.846	1.88
mit Na(OH) $^{1}/_{50}$	0.00435	0.0088125	0.019225	0.03275	0.056	0.100	0.1855	2.028	2.18	1.703	1.712	1.75	1.855
$^{1}/_{10}$	0.009025	0.01536	0.02694	0.04070	0.07293	0.1525	—	1.70	1.758	1.515	1.709	2.094	—
Methylacetat $^{1}/_{100}$	0.00758	0.0143	0.0323	0.0609	0.1105	0.1924	—	1.85	2.26	1.875	1.817	1.75	—
Äthyl „ $^{1}/_{100}$	0.00408	0.00800	0.01634	0.03105	0.0543	0.08688	0.1258	1.96	2.042	1.900	1.75	1.60	1.45
Propyl „ $^{1}/_{100}$	0.00405	0.00660	0.01320	0.0240	0.040824	0.06325	0.09037	1.63	2.00	1.81	1.701	1.55	1.43
Butyl „ $^{1}/_{100}$	0.00401	0.006055	0.01127	0.01903	0.0306	0.04585	0.0646	1.51	1.862	1.69	1.609	1.50	1.41
Amyl „ $^{1}/_{100}$	0.003988	0.005638	0.00986	0.01582	0.02417	0.0350	0.0494	1.414	1.75	1.605	1.525	1.45	1.40
Äthylacetat $^{1}/_{100}$	0.00408	0.00800	0.01634	0.03105	0.0543	0.08688	0.1258	1.96	2.042	1.900	1.75	1.60	1.45
„ propionat	0.003725	0.00639	0.0129	0.02458	0.04275	0.0636	0.08785	1.715	2.02	1.905	1.74	1.49	1.38
„ butyrat	0.00283	0.00481	0.00969	0.0187	0.0324	0.0474	0.06295	1.70	2.015	1.88	1.74	1.405	1.329
„ valerat	0.000828	0.00139	0.002622	0.00425	0.0065	0.0091	0.01192	1.68	1.89	1.64	1.53	1.40	1.31

Es ist folgendes in der vorliegenden Arbeit festgestellt worden:

1. Die bisher allgemein angenommene Exponentialfunktion zur Darstellung des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit genügt, erweist sich aber als nicht notwendig und für prüfbare Darstellung aller Einflüsse nicht immer zweckmäßig;
2. es wurde eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der inneren Reibung gefunden;
3. es wurde eine allgemeine Formel für das Massenwirkungsgesetz aufgestellt, die „reaktionsfremde" Einflüsse berücksichtigt. (Indifferentes Lösungsmittel etc.);
4. die Grenze für die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes liegt anders, wie bisher angenommen wurde;
5. die R. G. T.-Regel gilt nicht; ein Unterschied zwischen den Temperaturkoeffizienten photochemischer und anaktinischer Reaktionen existiert nicht in dem bisher angenommenen Maße;
6. die Literatur wurde gesammelt;
7. es wurden genaue Zahlenreihen für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung von der Temperatur aufgestellt.

Die vorliegende Arbeit ist im Wintersemester 1906—1907 im Laboratorium der philosophischen Fakultät der Universität begonnen und ausgeführt; sie wurde beendet in den Ferien August bis Oktober 1907 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg.

Herrn Professor Gattermann bin ich für sein großes Entgegenkommen zu Danke verpflichtet.

Herr Professor Meyer stellte mir in liebenswürdigster und entgegenkommender Weise in den Ferien einen Platz in seinem Institut zur Verfügung. Auch ihm schulde ich großen Dank.

Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Dr. Trautz. Ihm verdanke ich durch jahrelange Belehrung und vielseitige Anregung am meisten unter den Lehrern meiner Universitätsjahre.